



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7074

Untersuchung der Symmetrieeigenschaften des Stromtransports durch einzelne Moleküle

R. Ochs

Institut für Nanotechnologie

November 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7074

Untersuchung der Symmetrieeigenschaften
des Stromtransports durch einzelne
Moleküle

Rolf Ochs

Institut für Nanotechnologie

Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070746

Untersuchung der Symmetrieeigenschaften des Stromtransports durch einzelne Moleküle

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Rolf Ochs
aus Ettlingen

Tag der mündlichen Prüfung:
09.07.2004

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. E. Dormann

Zusammenfassung

Untersuchung der Symmetrieeigenschaften des Stromtransports durch einzelne Moleküle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Transportstrommessungen an einzelnen organischen Molekülen mittels mechanisch kontrollierter Bruchkontakte durchgeführt. Es handelt sich bei den verwendeten Molekülen um stabförmige, thiofunktionalierte und abschnittsweise π -konjugierte Moleküle. Durch die Verwendung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte erhält man Elektrodenpaare, deren Abstände mit einer Genauigkeit im sub-Ångstrom Bereich einstellbar sind, was die Kontaktierung einzelner Moleküle ermöglicht. Es konnte mit dieser Methode eine Serie von drei organischen Molekülen bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis zu etwa 30 K untersucht werden. Das Hauptaugenmerk wurde bei diesen Untersuchungen auf die Entstehung von Asymmetrien in Strom-Spannungs-Charakteristiken von Metall-Molekül-Metall-Kontakten gelegt.

Bei diesen Experimenten ist es uns gelungen, gezielt eine Diode mit einem einzelnen Molekül herzustellen. Der Aufbau des verwendeten Moleküls entspricht im wesentlichen dem Modellsystem, welches von Aviram und Ratner 1974 als molekulare Diode vorgeschlagen wurde. Durch Vergleiche der Strom-Spannungs-Charakteristiken dieses Diodenmoleküls mit Kennlinien von zwei Vergleichsmolekülen, konnte gezeigt werden, dass die Asymmetrie der Kennlinie ihre Ursache tatsächlich in der Struktur des Diodenmoleküls hat und nicht etwa in einer asymmetrischen Kontaktierung des Moleküls.

Es konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass sich die unmittelbare Umgebung des Metall-Molekül-Metall-Kontakts in den Eigenschaften des Kontaktes widerspiegelt. So führen wir die auftretenden Probe zu Probe-Fluktuationen, unbeabsichtigte Asymmetrien und das gemessene, $1/f$ -artige Widerstandsrauschen auf die Umgebung des Kontakts zurück.

Durch Vergleich der experimentellen Daten mit Modellrechnungen konnten deutliche Hinweise darauf gefunden werden, dass nicht der Aviram-Ratner-Mechanismus, so wie es beim Design des Moleküls beabsichtigt war, für die asymmetrischen I-V-Kennlinien verantwortlich ist, sondern dass eine asymmetrische Polarisierbarkeit des Moleküls die Ursache der Asymmetrien ist.

Abstract

Investigation of the symmetry characteristics of electronic transport through individual molecules

Within the scope of this work, transport measurements on individual organic molecules were conducted by means of the mechanically controlled break junction technique. The molecules used in the experiments are rod-like, thiol-functionalized, and partially conjugated. Mechanically controlled break junctions yield an electrode pair with a gap that can be tuned with sub-Angstrom precision, thus enabling the contact of individual molecules. With this method a series of three organic molecules were investigated at room temperature and at temperatures down to approximately 30 K. The main focus of this study was the origin of asymmetries in the IV characteristics of metal-molecule-metal contacts.

In these experiments, a diode consisting of a single molecule was successfully devised, fabricated, and characterized. The structure of this molecule corresponds essentially to the model system proposed by Aviram and Ratner in 1974 as a molecular diode. By comparing the IV characteristics of this molecule with two other control molecules, it could be shown that the asymmetries in the characteristics do indeed stem from the structure of the diode molecule itself – not from asymmetric contacts of the molecule to the electrodes.

The results indicate that the immediate vicinity of the metal-molecule-metal contact is reflected in the properties of the contact. Thus, sample to sample fluctuations, unintended asymmetries, and the recorded $1/f$ -type noise is attributed to the vicinity of the contact.

The comparison of the experimental data with model calculations strongly indicates that it is not the Aviram-Ratner mechanism which is responsible for the asymmetric IV curves – as was initially intended when designing the molecule – but the asymmetric polarizability of the diode molecule.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Stromtransport in mesoskopischen Systemen | 3 |
| 2.1.1 | Sequenzieller Transport | 4 |
| 2.1.2 | Kohärenter Transport | 5 |
| 2.1.3 | Asymmetrie der Kennlinien | 6 |
| 2.2 | Rauschen | 12 |
| 2.2.1 | Thermisches Rauschen | 12 |
| 2.2.2 | Schrotrauschen | 13 |
| 2.2.3 | 1/f- oder Niederfrequenz-Rauschen | 14 |
| 3 | Experimentelle Durchführung | 17 |
| 3.1 | Messmethode | 17 |
| 3.2 | Probenherstellung | 18 |
| 3.3 | Messaufbau | 21 |
| 3.4 | Durchführung | 24 |
| 3.4.1 | Abstand der Elektroden | 24 |
| 3.4.2 | Vor- und Blindexperimente | 27 |
| 3.4.3 | Messung | 29 |
| 3.4.3.1 | Einbau | 29 |
| 3.4.3.2 | Konditionierung der Elektroden | 29 |
| 3.4.3.3 | Beschichtung mit Molekülen | 32 |
| 3.4.3.4 | Aufnahme von I-V-Kennlinien | 33 |
| 3.4.3.5 | Abkühlen zu tiefen Temperaturen | 34 |
| 3.4.4 | Zusammenfassung der Parameter | 36 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 38 |
| 4.1 | Leitwertmessungen | 40 |
| 4.1.1 | Transportstrommessungen am unfluorierten Molekül 1 | 42 |
| 4.1.2 | Transportstrommessungen am fluorierten Molekül 2 | 48 |
| 4.1.3 | Transportstrommessungen am einseitig fluorierten Molekül 3 | 54 |
| 4.2 | Vergleich mit Modellrechnungen | 61 |
| 4.3 | Rauschmessungen an Molekülkontakten | 68 |
| 4.4 | Zur Systematik | 74 |

| | |
|---|-----------|
| 5 Zusammenfassung | 76 |
| A Räumliche Struktur der Moleküle im Molekülkristall | 78 |
| B UV-Spektren der Moleküle | 79 |

Kapitel 1

Einleitung

Wie fließt der Strom durch einzelne Moleküle? Dies ist die wichtigste Fragestellung der molekularen Elektronik [1, 2]. Die molekulare Elektronik im engeren Sinne – die Verwendung einzelner organischer Moleküle als funktionelle, elektronische Bauelemente – bietet nicht nur ein Potential für zukünftige Anwendungen in der Informationstechnologie, sie eröffnet auch in der Grundlagenforschung ganz neue Fragestellungen [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. So hofft man einerseits die fortschreitende Miniaturisierung lithografisch erzeugter Schaltkreise, die in absehbarer Zeit an unüberwindbare Wachstumsgrenzen (physikalische wie auch wirtschaftliche) stoßen wird, über diese Schwelle hinaus fortzusetzen und möglicherweise, durch die Ausnutzung molekularer Eigenschaften wie beispielsweise Selbstorganisation, kostengünstigere Herstellungsverfahren zu entwickeln [10]. Andererseits wurden gerade in letzter Zeit solch grundlegende Phänomene wie beispielsweise der Kondo-Effekt in Metall-Molekül-Metall-Kontakten nachgewiesen [11, 12].

Die schier unerschöpfliche Vielfalt an molekularen Strukturen und Möglichkeiten hat schon in den siebziger Jahren die Phantasie der Wissenschaftler beflügelt und es wurden erste Vorschläge zum Design von Molekülen mit funktionellen elektrischen Eigenschaften gemacht [13]. Es wurde in diesen theoretischen Arbeiten von Aviram und Ratner ein Modellsystem für eine molekulare Diode vorgeschlagen, dessen Funktionsprinzip etwa zwei Jahrzehnte später experimentell an beidseitig mit Metallelektroden kontaktierten Langmuir-Blodgett-Filmen verifiziert werden konnte [14, 15, 16]. Eine Studie mit Dioden in Einzelmolekülkontakten existiert bislang nicht. In neueren Experimenten konnte auch die Eignung von Molekülfilmen als Speicherbausteine demonstriert werden [17, 18, 19]. Die ersten Experimente an einzelnen Molekülen wurden mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops (STM) durchgeführt [20, 21, 22, 23, 24]. Zum Teil wurden dabei Moleküle verwendet, die durch eine Thiol-Endgruppe kovalent an ein Gold-Substrat angebunden waren, um die Stabilität der Moleküle auf der Oberfläche zu gewährleisten. Die Kontaktierung mittels eines STM ist per se sehr asymmetrisch und der gemessene Leitwert hängt empfindlich vom eingestellten Abstand Molekül-STM-Spitze ab. Weiterhin ist diese Methode sehr empfindlich gegenüber externen mechanischen Schwingungen. Eine Methode, die eine symmetrische Kontaktierung von Molekülen erlaubt und gleichzeitig eine hohe mechanische Stabilität gegenüber externen

Einflüssen besitzt, ist die Verwendung von mechanisch kontrollierten Bruchkontakten, die erstmals von Muller [25] bzw. Ruitenbeek [26] vorgeschlagen wurde. Mittels mechanisch kontrollierten Bruchkontakten konnten die ersten Transportstrommessungen an Einzelmolekülen, die gleichartig über Thiolgruppen kovalent an beide Elektroden angebunden waren, durchgeführt werden [27, 28].

Die molekulare Elektronik ist ein sich schnell entwickelndes Gebiet, das jedoch noch in den Anfängen steckt. Bevor an die Herstellung von elektrischen Schaltkreisen bestehend aus möglicherweise sehr komplexen molekularen Strukturen zu denken ist, bei denen organische Moleküle sowohl als funktionelle Bauelemente als auch als Leiterbahnen dienen, müssen noch grundlegende Erkenntnisse über den elektronischen Transport durch Moleküle gewonnen werden. Zur Gewinnung dieser Erkenntnisse sind Transportstrommessungen an Einzelmolekülen mittels mechanisch kontrollierter Bruchkontakte, trotz ihrer geringen Relevanz für die Konstruktion reeller Bauteile aufgrund ihres aufwändigen Aufbaus, eine geeignete Methode. Weiterhin ist eine interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Physikern (jeweils sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker) vonnöten, um eines der Ziele, dem Design von Molekülen mit vorher genau festgelegten elektronischen Eigenschaften, zu erreichen.

In unserer Arbeitsgruppe wurde bereits qualitativ gezeigt, dass wir in der Lage sind, einzelne Moleküle (oder höchstens wenige Moleküle) zu kontaktieren. Eine besondere Bedeutung kam dabei dem Vergleich eines symmetrischen und eines asymmetrischen Moleküls zu [29, 30].

Hieran anknüpfend ergaben sich nun interessante Fragestellungen, die der Ausgangspunkt für diese Arbeit waren. Kann man gezielt eine Diode auf der Basis eines Einzelmolekülkontakts herstellen? Können wir die Entstehung der Asymmetrieeigenschaften verstehen und steuern? Können wir etwas über die zu Grunde liegenden Mechanismen lernen? Können wir an Hand dieses Modellsystems unser Wissen über die experimentelle Methode verdichten?

Speziell für diese Untersuchungen wurde von M. Mayor und M. Elbing (INT) ein Molekül synthetisiert, das in der Konzeption im Wesentlichen dem von Aviram und Ratner vorgeschlagenen Modellsystem für eine molekulare Diode entspricht. Weiterhin wurden zwei symmetrische Vergleichsmoleküle hergestellt, um zu untersuchen, ob eventuell auftretende Asymmetrien ihre Ursache in der inneren Struktur des Moleküls oder in einer asymmetrischen Ankopplung haben.

Im folgenden Kapitel 2 wird kurz auf die theoretischen Grundlagen, die für den Stromtransport durch Metall-Molekül-Metall-Kontakte von Relevanz sind, eingegangen. Anhand von einfachen Modellen werden die wesentlichen Effekte diskutiert. In Kapitel 3 folgt eine Beschreibung der experimentellen Details wie des Messaufbaus oder der Probenherstellung und -präparation. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente werden in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert. Es folgt ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen. Den Abschluss der Arbeit bildet eine kurze Zusammenfassung in Kapitel 5.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Stromtransport in mesoskopischen Systemen

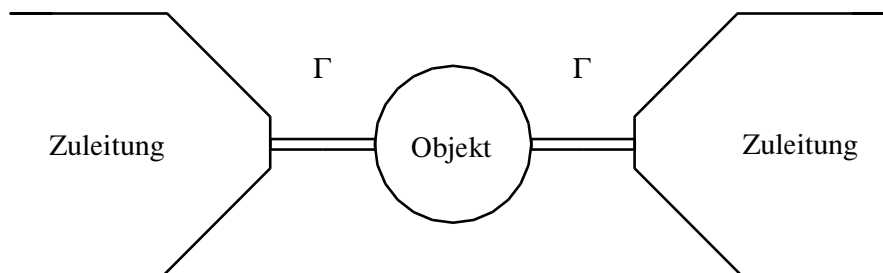


Abbildung 2.1: Mesoskopisches System mit Ankopplung an externe Zuleitungen

Elektronischer Transport in mesoskopischen Systemen (Systeme, deren relevante Abmessungen zwischen der mikroskopischen Welt der Atome und der makroskopischen Welt der Festkörper liegen) unterscheidet sich vom Stromtransport durch einen makroskopischen Leiter [31, 32, 33, 34]. Beim Übergang auf die Nanoskala treten einerseits Effekte auf, die auf der diskreten Ladung einzelner Elektronen beruhen (Einzelelektronentransistor) und weiterhin Effekte, die in der quantenmechanischen Natur der Teilchen begründet sind, wie z.B. Leitwertoszillationen in Aharonov-Bohm-Ringen und universelle Leitwertfluktuationen [35, 36]. Wir betrachten hier Metall-Molekül-Metall-Kontakte (schematisch dargestellt in Abbildung 2.1), in denen beide Mechanismen den Stromtransport beeinflussen. Eine umfassende theoretische Beschreibung des Stromtransports durch einen Metall-Molekül-Metall-Kontakt ist kompliziert und daher sollen hier an Hand von sehr einfachen Modellen nur die wesentlichen Aspekte diskutiert werden. Wir betrachten Systeme, die durch den mittleren Abstand der Molekülorbitale Δ und die Kopplungsstärke $\Gamma \equiv \hbar/\tau$ ($1/\tau$: Tunnelrate) charakterisiert werden. Abhängig von der Kopplungsstärke kann man den elektronischen Transport an Hand zweier Modelle verstehen, die die Grenzfälle schwacher oder starker Kopplung beschreiben.

2.1.1 Sequenzieller Transport

Können die Elektron während der Zeit $\tau = \hbar/\Gamma$, die sie auf dem Molekül verweilen, durch inelastische Prozesse (z.B. aufgrund Kopplung der Ladungsträger an Vibrationsfreiheitsgrade) in einen Molekülzustand relaxieren, verlieren sie ihre Kohärenz (und z.T. ihre Energie, d.h. sequenzieller Transport ist dissipativ) und man spricht von „sequenziellem Transport“. Das Molekül wird geladen, und es können Einzelladungseffekte wie Coulombblockade auftreten. Coulombblockade beobachtet man dann, wenn die Coulombenergie $E_C = e^2/2C$, die benötigt wird, dem System mit der Kapazität C ein weiteres Elektron hinzuzufügen, die dominante Energieskala des Systems ist ($\Gamma/E_C \ll 1$, $kT/E_C \ll 1$) [37]. In schwach koppelnden Systemen ($\Gamma \ll \hbar/\tau_{relax}$, τ_{relax} : intramolekulare Relaxationszeit) wie z.B. Quantenpunkte bzw. Einzelelektronentransistoren (SET) tunnelt ein Elektron nur dann auf das Objekt, wenn genügend Energie zur Verfügung steht, um die Coulombenergie (bzw. die Anregungsenergie anderer relevanter Wechselwirkungen) zu überwinden. Dort relaxiert es in einen quantenmechanischen Vielteilchenzustand und verlässt schließlich unter geeigneten Bedingungen das Objekt in die Gegenelektrode. In diesem Fall spricht man von sequenziellem Transport. Bei der Beschreibung des Systems werden die Elektroden und das Molekül (oder der Quantenpunkt) in diesem Grenzfall individuell betrachtet. Es ergibt sich dabei keine oder eine nur sehr geringe Verbreiterung der Molekülorbitale. In Abbildung 2.2 ist ein vereinfachtes Transportschema im Falle von sequenziellem Transport skizziert.

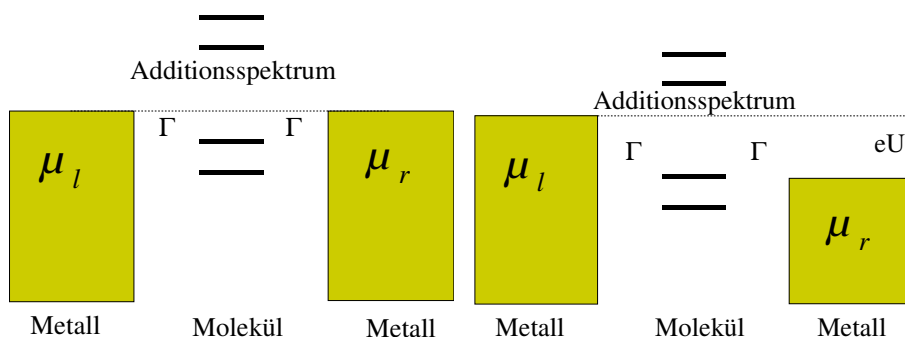


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Transportschema im Falle von sequenziellem Transport. Zuleitungen und Molekül werden individuell betrachtet. Im Energieschema des Moleküls müssen jedoch die auftretenden Wechselwirkung (elektrostatische und Austauschwechselwirkung) mitberücksichtigt werden, es ergibt sich das sog. Additionsspektrum.

In diesem Bild wird das Molekül nicht durch die energetische Lage seiner Orbitale beschrieben, sondern durch Mehrteilchenzustände, bei denen E_C und die Austauschwechselwirkung mitberücksichtigt werden müssen, das sog. Additionsspektrum. Die Zuleitungen werden durch ihre elektro-chemischen Potentiale (μ_r bzw. μ_l) charakterisiert, die ohne angelegte Spannung auf gleicher Höhe liegen. Das Anlegen einer Spannung entspricht in diesem Bild einer Verschiebung von

μ_r gegenüber μ_l . Im Falle einer symmetrischen Ankopplung des Moleküls an die Elektroden verschieben sich die elektro-chemischen Potentiale μ_r und μ_l jeweils um den halben Betrag der angelegten Spannung nach unten bzw. oben. Strom kann in diesem Modell erst fließen, wenn sich eines der Energieniveaus des Additionsspektrums im Fenster zwischen μ_r und μ_l befindet, wie in Abbildung 2.2 rechts gezeigt (Energieniveau in Resonanz mit μ_r). Dies äußert sich in einem scharfen, stufenförmigen Anstieg in der Strom-Spannungs-Kennlinie.

2.1.2 Kohärenter Transport

Ist die Aufenthaltsdauer τ hingegen sehr kurz im Vergleich zu dieser Relaxationszeit τ_{relax} ($\Gamma \gg \hbar/\tau_{relax}$), ist die Kohärenz (und die Energie) der Elektronen erhalten. Man spricht in diesem Fall von kohärentem Transport, der stark koppelnde Systeme wie z.B. Punktkontakte gut beschreibt [38, 39]. Aufgrund der starken Kopplung hybridisieren die Molekülorbitale mit den metallischen Zuständen in den Elektroden. Die Molekülorbitale werden zu Energiebändern, deren Breite durch die Kopplungskonstante Γ bestimmt wird. Elektroden und Molekül können nicht mehr individuell betrachtet werden. Dies ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

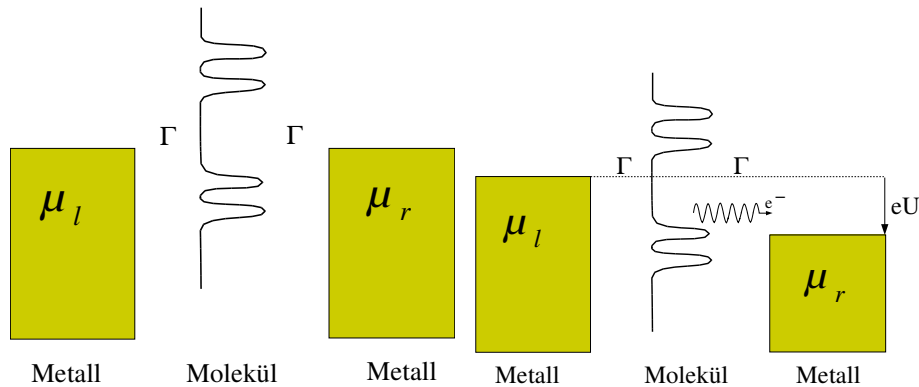


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Transportschema für kohärenten Transport. Molekülorbitale sind zu Energiebändern verbreitert.

Für die Berechnung des elektronischen Transport durch solch ein stark koppelndes System wird das Molekül als Streuzentrum mit der Transmissionsfunktion $T(E, U)$ aufgefasst. $T(E, U)$ spiegelt hierbei die spannungsabhängige Zustandsdichte bzw. die durch die Ankopplung an die Elektroden verbreiterte elektronische Struktur des Moleküls wider. Der Strom lässt sich durch den verallgemeinerten Landauer-Formalismus beschreiben [31, 40, 41]:

$$I(U) = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, U) (f(E - eU/2) - f(E + eU/2)) dE \quad (2.1)$$

Auch in diesem Fall verschieben sich beim Anlegen einer Spannung die elektro-chemischen Potentiale (μ_r bzw. μ_l) gegenüber den Molekülorbitalen bzw. Energiebändern und der Ladungstransport (oder besser, der differentielle Leitwert)

spiegelt die Zustandsdichte¹ zwischen μ_r und μ_l wider. Die daraus resultierenden Stufen in der Strom-Spannungs-Kennlinie sind von der Breite Γ und von der Höhe $\frac{e}{\hbar}\Gamma$ [31]. Stufenbreite und -höhe sind in diesem Bild also immer korreliert.

2.1.3 Asymmetrie der Kennlinien

Die bisher betrachteten, vereinfachenden Transportmodelle liefern keine Erklärung für die in den Experimenten sehr häufig beobachteten asymmetrischen I-V-Kennlinien (siehe Kapitel 4). Daher stellt sich die Frage, wie solche Asymmetrien entstehen. Auf diese Frage soll nun im Folgenden etwas näher eingegangen werden. Die drei wichtigsten, grundsätzlich verschiedenen Mechanismen, die zu solchen Asymmetrien führen, sind:

1. Unterschiedliche Ankopplungen des Moleküls zur rechten bzw. linken Elektrode z.B. infolge unterschiedlicher chemischer Bindungen. Diese können sowohl bei symmetrischen als auch bei asymmetrischen Molekülen auftreten.
2. Polarisierungseffekte: Im elektrischen Feld verschiebt sich die Ladungsdichte asymmetrisch als Folge einer Asymmetrie in der Molekülstruktur.
3. Aviram-Ratner-Mechanismus. Hierbei handelt es sich um ein Gedankenexperiment, das 1974 formuliert wurde und das wesentliche Bedeutung für die Entwicklung der Molekularen Elektronik hat (es wird von vielen Autoren als Ausgangspunkt der Molekularen Elektronik betrachtet).

Als erstes soll die einfachste - und wohl auch in der Realität am häufigsten auftretende - Ursache für Asymmetrien diskutiert werden, die asymmetrische Ankopplung.

Dazu betrachtet man zuerst ein Molekül mit symmetrischer Ankopplung an die beiden Elektroden. Legt man an ein symmetrisch angekoppeltes Molekül eine Spannung U an, die so groß ist, dass einer der Zustände im Molekül mit dem elektrochemischen Potential der rechten Elektrode in Resonanz ist (Abbildung 2.4 Mitte), so stellt man fest, dass die Spannung gerade dem doppelten energetischen Abstand ΔE von diesem Zustand (in diesem Falle das HOMO) zum elektrochemischen Potential im Gleichgewicht ist ($eU = 2\Delta E$).

Legt man nun eine Spannung mit umgekehrten Vorzeichen an, bis einer der Zustände im Molekül mit μ_l in Resonanz ist, so ist diese Spannung vom Betrag her wiederum gleich $2\Delta E$. Dies gilt analog für die weiter entfernten Molekülorbitale. Dies bedeutet, dass, falls die Molekülorbitale und deren Transparenz nicht vom angelegten Feld abhängen, die symmetrische Ankopplung zu symmetrischen Strom-Spannungs-Kennlinien führt.

Nun betrachtet man den anderen Grenzfall bezüglich der Ankopplung und nimmt an, dass gilt: $\Gamma_l \gg \Gamma_r$, d.h. das Molekül ist sehr gut an die linke Elektrode angekoppelt, während die Kopplung zur rechten Seite schwach ist. Dies ist der Fall,

¹Es gibt jedoch durchaus Zustände die nicht zum Strom beitragen (abhängig davon, ob es sich um ausgedehnte oder lokalisierte Zustände handelt).

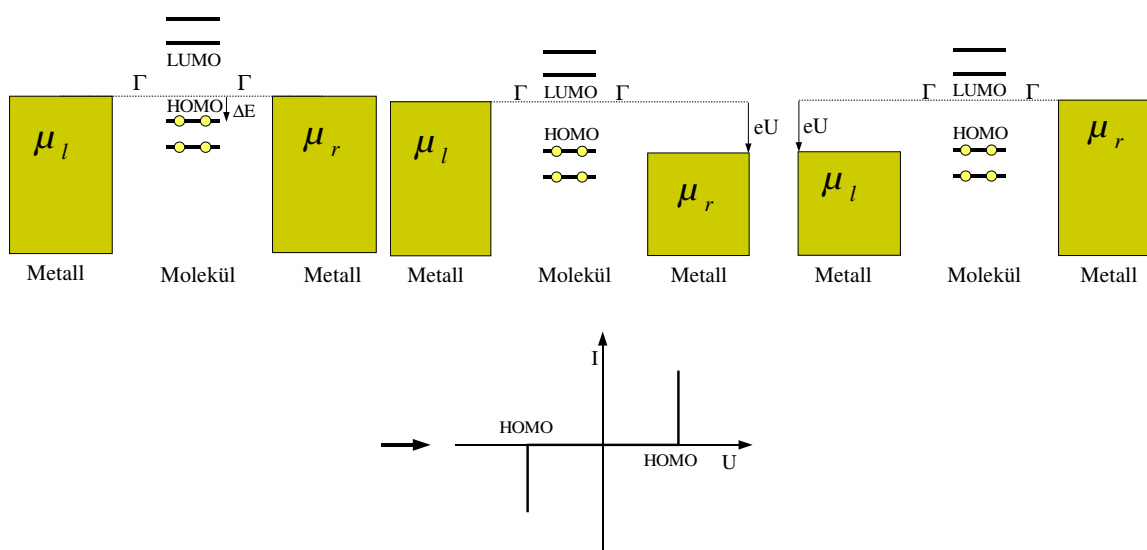


Abbildung 2.4: Vereinfachtes Transportmodell mit symmetrischer Ankopplung des Moleküls an die Elektroden. Das Molekül wird durch die energetische Lage seiner Orbitale (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) beschrieben. Links: ohne angelegte Spannung. Mitte: angelegte Spannung, sodass Elektronen nach rechts fließen können. Rechts: Spannung umgepolt, Elektronen fließen nach links.

der häufig bei STM-Untersuchungen an Molekül-Filmen vorliegt. Verschiebt man nun μ_r durch Anlegen einer Spannung gegenüber μ_l , so bleiben die Molekülorbitale durch die starke Kopplung an der rechten Elektrode „gepinnt“. Beim Anlegen einer positiven Spannung, d.h. Absenkung von μ_r setzt Stromfluss ein, wenn μ_r in Resonanz mit dem HOMO ist (Abbildung 2.5 links). Die angelegte Spannung entspricht gerade ΔE . Legt man nun eine negative Spannung an, d.h. man hebt μ_r gegenüber μ_l energetisch an, so fließt erst dann ein nennenswerter Strom, wenn μ_r in Resonanz mit dem LUMO ist (Abbildung 2.5 rechts). Die Spannung beträgt dann $U = \frac{1}{e}(\Delta_{HOMO-LUMO} - \Delta E)$. Bei Betrachtung dieser zwei Grenzfälle erkennt man also wie sich bei einer asymmetrischen Ankopplung an die Elektroden – auch bei symmetrischen Molekülen – zwangsläufig eine asymmetrische Kennlinie ergibt.

Zur Diskussion der Fälle, die zwischen diesen beiden Extremen liegen, betrachtet man das in Abbildung 2.6 skizzierte, stark vereinfachte Modell. In diesem Modell sind die Kopplungsstärken Γ_r und Γ_l , die im Allgemeinen für jedes einzelne Orbital unterschiedlich und energieabhängig sind, durch gewöhnliche Widerstände ersetzt². Der Einfluss von Kapazitäten des Metall-Molekül-Kontaktes werden in diesem einfachen Bild vernachlässigt. Eine etwas realistischere Beschreibung liegt im Ersetzen des Widerstands durch ein RC-Glied, was bei großen Widerständen zu einem kapazitiven Spannungsteiler führt. Die Ersetzung von R durch $1/C$ führt dann zu ähnlichen Gleichungen wie in diesem Modell.

²Die Rate Γ entspricht einem Leitwert $G = 1/R$.

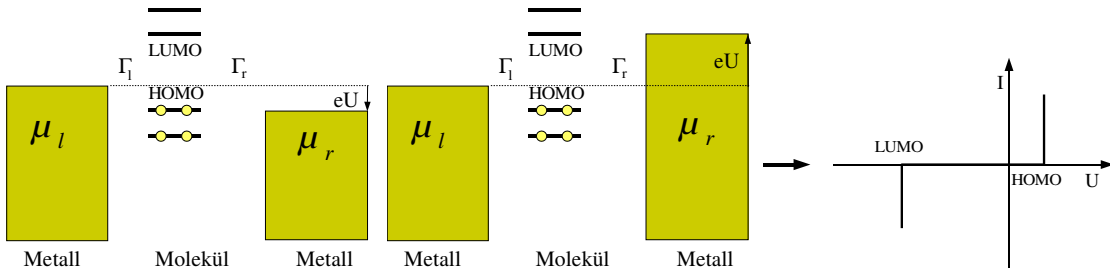


Abbildung 2.5: Vereinfachtes Transportmodell mit stark asymmetrischer Ankopplung des Moleküls an die Elektroden ($\Gamma_l \gg \Gamma_r$).

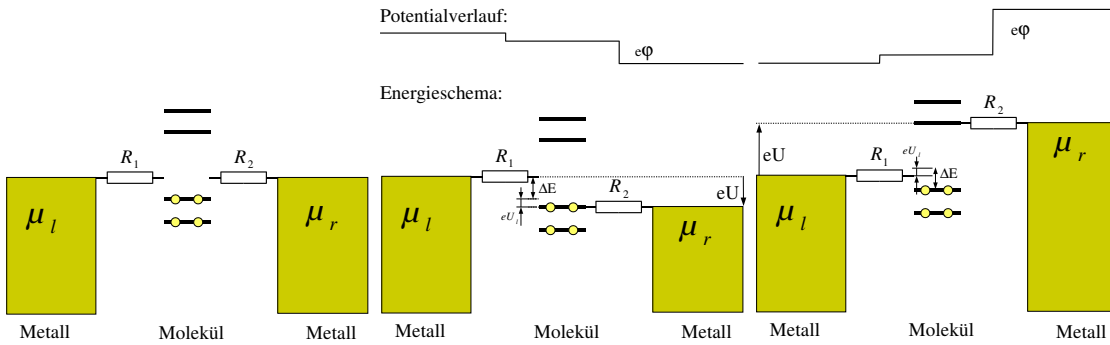


Abbildung 2.6: Spannungsteilermodell zur Beschreibung asymmetrischer Ankopplung. Die Kopplungsstärke Γ ist durch einen gewöhnlichen, konstanten Widerstand ersetzt.

Wird eine Spannung angelegt, verschieben sich μ_l und μ_r gegeneinander, und über den gesamten Metall-Molekül-Metall-Kontakt stellt sich ein Potentialverlauf entsprechend einem resistiven Spannungsteiler ein, wie in Abbildung 2.6 skizziert ist. Wir betrachten den Spannungsabfall U_l und U_r an den Kontaktwiderständen R_1 und R_2 .

$$U_l = U \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

$$U_r = U \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

Stromfluss setzt jeweils ein, wenn bei positiver Spannung U_1 μ_r in Resonanz mit dem HOMO ist, und bei negativer Spannung U_2 μ_l auf gleicher Höhe mit dem HOMO liegt (Abbildung 2.6 Mitte). D.h. es muss gelten:

$$U_1 = \frac{\Delta E}{e} + U_1 \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$U_2 = -\frac{\Delta E}{e} + U_2 \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

Oder anders ausgedrückt:

$$U_1 = \frac{\Delta E}{e} \cdot \frac{R_1 + R_2}{R_2} \quad (2.2)$$

$$U_2 = -\frac{\Delta E}{e} \cdot \frac{R_1 + R_2}{R_1} \quad (2.3)$$

Für den Transport durch das nächstniedrigere Orbital (HOMO-1) findet man mit dem energetischen Abstand des HOMO-1 zum elektro-chemischen Potential im Gleichgewicht, $\Delta E'$: $U_1' = \frac{\Delta E'}{e} \cdot \frac{R_1+R_2}{R_2}$ und $U_2' = -\frac{\Delta E'}{e} \cdot \frac{R_1+R_2}{R_1}$. Dies gilt analog für alle tieferen Orbitale, d.h. die positive und negative Spannungsskala in der resultierenden IV-Kennlinie werden unterschiedlich mit den entsprechenden Spannungsteilerverhältnissen skaliert.

Betrachtet man Stromtransport durch das LUMO, ändert sich die Situation bezüglich positiver und negativer angelegter Spannung etwas. In diesem Fall muss für negative Spannungen $U_1^{LUMO} \mu_r$ in Resonanz mit dem LUMO und für positive Spannungen $U_2^{LUMO} \mu_l$ in Resonanz mit dem LUMO sein (Abbildung 2.6 rechts). Man findet mit $\Delta_{LUMO} = \Delta_{HOMO-LUMO} - \Delta E$ für die Spannungen, bei denen die Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$U_1^{LUMO} = -\frac{\Delta_{LUMO}}{e} \cdot \frac{R_1 + R_2}{R_2}$$

$$U_2^{LUMO} = \frac{\Delta_{LUMO}}{e} \cdot \frac{R_1 + R_2}{R_1}$$

Es ergibt sich für die Fälle, bei denen die Resonanzbedingung an der rechten Elektrode erfüllt sein muss (positive angelegte Spannung beim Transport durch das HOMO und negative Spannung beim Transport durch das LUMO), das gleiche Spannungsteilerverhältnis $\frac{R_1+R_2}{R_2}$. Bei den Fällen mit der Resonanzbedingung an der linken Elektrode (negative Spannung beim HOMO und positive Spannung beim LUMO) findet man das andere Spannungsteilerverhältnis $\frac{R_1+R_2}{R_1}$. Dies bedeutet, dass für Transport durch das LUMO die Skalierung der positiven und negativen Spannungsachse in der IV-Kennlinie gerade umgekehrt ist wie beim Transport durch Orbitale, die im Gleichgewicht unterhalb des elektro-chemischen Potentials liegen. Da bei den hier betrachteten Molekülen der Abstand zwischen LUMO und elektro-chemischem Potential im Gleichgewicht größer ist als ΔE , wird der Transport durch das LUMO jedoch erst für große Spannungen relevant. Mit diesem einfachen Modell lassen sich Änderungen der Lage der Stromstufen diskutieren, die aufgrund einer asymmetrischen Kopplung der Elektroden entstehen. Damit lässt sich jedoch keine Aussage über deren Höhe und Breite, also über ihren Beitrag zum Strom machen.

Ein weiterer Effekt, der in Metall-Molekül-Metall-Kontakten von Relevanz sein kann, kann bei Molekülen auftreten, die eine strukturelle Asymmetrie aufweisen. Besitzt ein solches Molekül eine asymmetrische Polarisierbarkeit oder ein internes Dipolmoment, so wird die Verteilung der Elektronendichte für positive und negative angelegte Spannung verschieden sein. Die Verteilung der Ladungsdichte über das Molekül für ein bestimmtes Orbital bestimmt aber dessen Transparenz, also den Beitrag des Orbitals zum Strom. Eine asymmetrische Polarisierbarkeit des Moleküls resultiert in einer Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinie bezüglich Spannungsumkehr, die sich sowohl in unterschiedlichen Stufenhöhen als auch in unterschiedlichen Positionen der Stromstufen (Verschiebung der Orbitale analog

zum Stark-Effekt) äußern kann. Dieser Sachverhalt lässt sich auch etwas allgemeiner als asymmetrische Feldabhängigkeit der Lage und Transparenz der einzelnen Molekülorbitale beschreiben.

Das 1974 von A. Aviram und M. Ratner vorgeschlagene Modellsystem für eine molekulare Diode beruht auf einem Mechanismus, der im Folgenden kurz skizziert werden soll [13]. Das vorgeschlagene Molekül, wie es in Abbildung 2.7 (Oben) schematisch dargestellt ist, besteht im wesentlichen aus drei Teilen. Eine Untereinheit des Moleküls hat den Charakter eines Elektronenakzeptors, d.h. ein niedriges LUMO, knapp oberhalb des elektro-chemischen Potentials. Die zweite Untereinheit besitzt ein HOMO, das nur knapp unterhalb des elektro-chemischen Potentials liegt, sie hat also donatorartigen Charakter. Diese beiden Untereinheiten sind über eine interne (Tunnel-)Barriere miteinander verbunden, die verhindert, dass sich stromtragende Orbitale über das gesamte Molekül ausbilden, d.h. es keinen signifikanten Überlapp der π -Orbitale gibt.

Senkt man durch Anlegen einer Spannung μ_r gegenüber μ_l ab, wird erst dann ein nennenswerter Strom fließen, wenn sich auf beiden Seiten der Barriere ein Molekülorbital innerhalb des Energiefensters zwischen μ_r und μ_l befindet und ein interner Tunnelprozess möglich ist (Bild 2.7 b)). Bei Erreichen dieser Schwellenspannung können Elektronen vom doppelt besetzten HOMO des Donators in die rechte Elektrode abfließen und von der linken Elektrode in das LUMO des Akzeptors nachfließen, von wo sie mittels eines inelastischen Prozesses in das HOMO des Donators tunneln können.

Kehrt man das Vorzeichen der Spannung um, d.h. hebt μ_r gegenüber μ_l an, so kann nach obigem Kriterium erst dann ein Strom fließen, wenn die Orbitale des Donators gegenüber denen des Akzeptor soweit verschoben sind, dass das HOMO des Donators mindestens in Resonanz mit dem LUMO des Akzeptors ist, d.h. Elektronentransfer vom Donator-HOMO in das Akzeptor-LUMO möglich ist (Bild 2.7 c)). Es existiert in diesem Fall also auch eine Schwellenspannung, die deutlich größer ist, wie in Bild 2.7 c) zu sehen, als im vorigen Fall b). Dieses Modellsystem zeigt also eine Art Diodenverhalten mit unterschiedlichen Schwellenspannung, wobei man den Fall b) als Durchlassrichtung und c) als Sperrrichtung identifiziert. Um eine quantitative Aussage über die Beträge der Schwellenspannung zu machen muss man unter anderem Annahmen über den Spannungsabfall über die einzelnen Barrieren machen. Nimmt man an, dass die Kopplung an die Elektroden symmetrisch und viel stärker als die interne Kopplung ist, findet man Schwellenspannungen von $\Delta U_{sperr} = 2 \cdot (\Delta_{LUMO} + \Delta_{HOMO})$ und $\Delta U_{durchlass} = 2 \cdot \text{Max}[\Delta_{LUMO}; \Delta_{HOMO}]$, wobei mit Δ_{HOMO} bzw. Δ_{LUMO} jeweils der Abstand des Donator-HOMO bzw. des Akzeptor-LUMO zum elektro-chemischen Potential im Gleichgewicht bezeichnet ist.

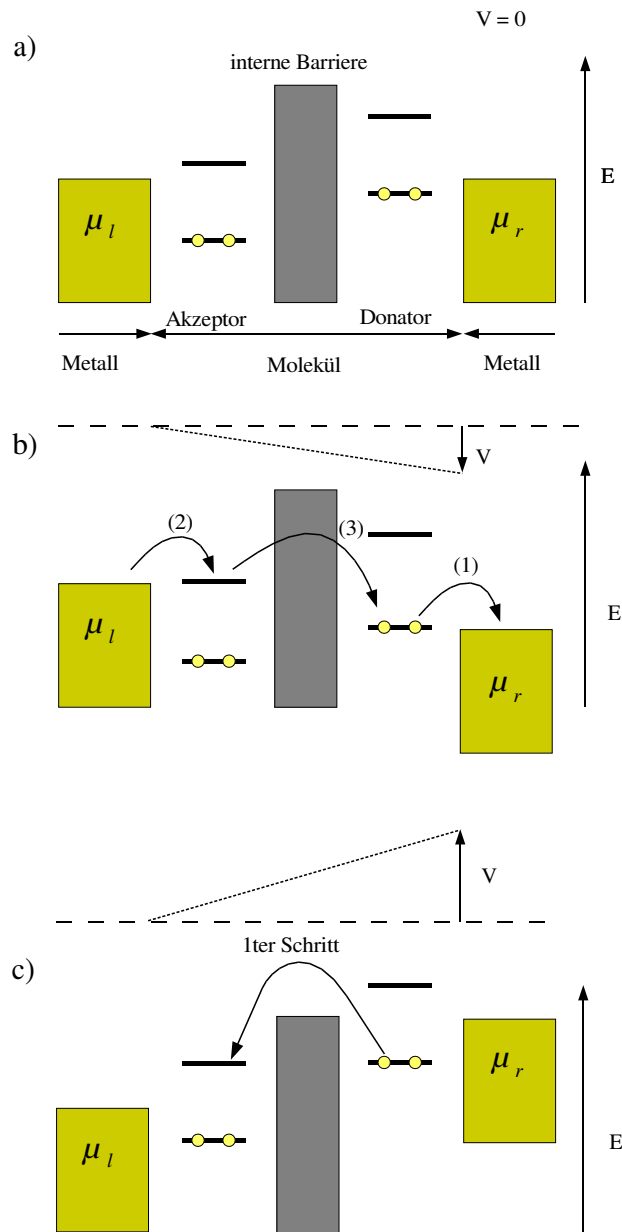


Abbildung 2.7: Aviram-Ratner-Mechanismus. a) Dioden-Molekül bestehend aus Akzeptor, Donator und interner Barriere zwischen Metallelektroden. b) „Durchgangsrichtung“, Strom kann nach Überschreiten einer Schwellenspannung aufgrund eines internen inelastischen Tunnelprozesses fließen. c) „Sperrrichtung“, Schwellenspannung deutlich größer, Einsetzen des Stromes erst nachdem Donator-HOMO in Resonanz mit Akzeptor-LUMO und somit Transport über die innere Barriere möglich ist.

2.2 Rauschen

Fluktuationen in einem Messsignal kann man generell in zwei Arten unterteilen: Einerseits in messtechnische Artefakte, wie beispielsweise die Einstrahlung elektromagnetischer Felder und andererseits in Fluktuationen, die ihre Ursache in den Eigenschaften des Systems haben. Die externen Störungen können durch geeignete Abschirmungen o. ä. vermieden werden und werden im Folgenden nicht weiter betrachtet. Die Fluktuationen, die in der Messanordnung selbst entstehen, d. h. nicht vermeidbar sind, werden gemeinhin als Rauschen bezeichnet. Desweiteren beschränken wir uns auf den Spezialfall des elektronischen Rauschens, d. h. Rauschen in elektronischen Schaltkreisen. Die Messgröße hierfür ist die Autokorrelationsfunktion K_{II} des Stromes, die proportional zur Rauschleistung³ des Systems ist:

$$K_{II}(t) = \langle \Delta I(t') \Delta I(t' + t) \rangle \quad (2.4)$$

mit $\Delta I(t) = I(t) - \bar{I}$ und \bar{I} dem Gleichstromanteil des Stromes. Eine weitere wichtige Kenngröße des Rauschens (bzw. die alternative Beschreibung des Rauschens im Frequenzraum) ist die spektrale Dichte des Strom-Strom-Korrelators K_{II} , also dessen Fouriertransformierte $S_{II}(\omega)$ [42, 43]:

$$S_{II}(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} K_{II}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.5)$$

Rauschen lässt sich nach seiner physikalischen Ursache, die sich auch im funktionalen Zusammenhang zwischen $S_{II}(\omega)$ und dem fließenden Strom \bar{I} bzw. der Frequenz ω niederschlägt, klassifizieren. Auf drei Arten von Rauschen soll im Folgenden näher eingegangen werden: Thermisches Rauschen, Schrotrauschen und $1/f$ -Rauschen.

2.2.1 Thermisches Rauschen

Thermisches Rauschen, auch Nyquist-Johnson-Rauschen genannt, tritt bei Temperaturen $T > 0$ auf. Es lässt sich sehr leicht klassisch ableiten, wenn man einen Widerstand der Länge L betrachtet, der kurzgeschlossen und im thermischen Gleichgewicht ist [44]. Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons, das sich in x -Richtung bewegt, ist $m^* \langle v_x^2 \rangle / 2 = k_B T / 2$. Mit dieser Ausbreitung über die mittlere freie Weglänge λ während der Stoßzeit τ ist ein Strom i verknüpft:

$$i = \frac{\lambda}{L} \frac{e}{\tau} = \frac{e}{L} v_x$$

Die Varianz dieser Stromstöße i ist, da $\langle i \rangle = 0$:

$$\langle \Delta i^2 \rangle \equiv \langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = \frac{e^2 \langle v_x^2 \rangle}{L^2} = \frac{e^2 k_B T}{L^2 m^*}$$

³In der Literatur wird teilweise nicht zwischen Autokorrelator und Leistung unterschieden. Es gilt: $P = K_{II} * R$.

Die Varianz des Gesamtstroms ist für N Elektronen $\langle \Delta I^2 \rangle = N \langle \Delta i^2 \rangle$. Mit $1/R = G = Ne\mu/L^2$ und der Beweglichkeit $\mu = em^*/\tau$ folgt:

$$\langle \Delta I^2 \rangle \equiv K_{II}(t=0) = N \frac{e^2 k_B T}{L^2 m^*} = \frac{k_B T}{R\tau} \quad (2.6)$$

Für zeitlich unkorrelierte Ereignisse zeigt nach [33, 45] die Autokorrelationsfunktion einen exponentiellen Abfall:

$$K_{II}(t) = K_{II}(t=0) \cdot e^{-|t|/\tau} \quad (2.7)$$

Gleichung 2.6 und 2.7 in 2.5 eingesetzt führt zu:

$$S_{II}(\omega) = \frac{2k_B T}{R\tau} \int_{-\infty}^{\infty} K_{II}(t) e^{-i\omega t} e^{-|t|/\tau} dt$$

Dies führt schließlich auf:

$$S_{II}(\omega) = \frac{4k_B T}{R} \cdot \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$S_{II}(\omega) \simeq \frac{4k_B T}{R} \quad (2.8)$$

für $\omega \ll \tau^{-1}$, was für nicht allzuhohe Frequenzen erfüllt ist. Gleichung 2.8 ist als Nyquist-Johnson-Theorem bekannt [46, 47]. Thermische Fluktuationen führen demnach zu weißem Rauschen, also einer spektralen Leistungsdichte, die unabhängig von der Frequenz ist. Weiterhin ist es ein Gleichgewichtsphänomen, ist also unabhängig vom tatsächlich fließenden Strom. Thermisches Rauschen enthält über den Leitwert hinaus keine weitere Information über das entsprechende System.

2.2.2 Schrotrauschen

Schrotrauschen hingegen ist ein Nichtgleichgewichtsphänomen. Es ist in der diskreten Natur der Ladung begründet [48, 49]. Das Schrotrauschen tritt beispielsweise in Halbleiterdioden oder Vakuumröhren auf, wo es auch ursprünglich 1918 von W. Schottky beobachtet wurde. Hierbei wird die Eigenschaft des Stroms als diskontinuierlicher Prozess relevant, bei dem sich die Einzelereignisse nicht wegmitteln. Das Schrotrauschen an einer einzelnen Barriere mit Transmissionswahrscheinlichkeit α kann man mit Hilfe der klassischen statistischen Physik verstehen. Pro Zeiteinheit τ fallen n Ladungsträger auf die Barriere ein, von denen n_T Ladungsträger transmittiert werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl n_T der transmittierten Teilchen ist eine Binomialverteilung [50].

$$p_n(n_T) = \binom{n}{n_T} \alpha^{n_T} (1 - \alpha)^{n - n_T} \quad (2.9)$$

Der zeitliche Mittelwert der transmittierten Ladungsträger $\langle n_T \rangle$ ergibt sich zu $n\alpha$, während die mittlere quadratische Abweichung gegeben ist durch [44]:

$$\begin{aligned} \langle \Delta n_T^2 \rangle &= \langle n_T^2 \rangle - \langle n_T \rangle^2 = n\alpha(1 - \alpha) \\ &= \langle n_T \rangle (1 - \alpha) \end{aligned}$$

Dies führt mit $I = en_T/\tau$ zur Varianz des Stroms $\langle \Delta I^2 \rangle$:

$$\langle \Delta I^2 \rangle = K_{II}(0) = e \langle I \rangle (1 - \alpha)/\tau$$

Einsetzen in Gl. 2.7 und Integration gemäß Gl. 2.5 ergibt somit wiederum für $\omega \ll \tau^{-1}$ eine frequenzunabhängige Leistungsdichte:

$$S_{II}(\omega) = 2e \langle I \rangle \cdot (1 - \alpha)$$

Für den Fall niedriger Transmission ($\alpha \rightarrow 0$) kann die Binomialverteilung (Gl. 2.9) durch eine Poissonverteilung ersetzt werden. In diesem Fall wird das Schrotrauschen durch die bekannte Schottkyrelation beschrieben:

$$S_{II}(\omega) = S_{Poisson} = 2e \langle I \rangle$$

Schrotrauschen kommt sowohl in makroskopischen als auch in mesoskopischen Systemen vor. Die Schottkyrelation gilt jedoch nur für unkorrelierte Ladungsträger. Durch Korrelationen der Ladungsträger, oder durch Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander, kommt es speziell in mesoskopischen Systemen zu Abweichungen der spektralen Dichte S_{II} vom Poissonwert $S_{Poisson}$. Diese Abweichungen werden durch den sogenannten Fano-Faktor beschrieben:

$$F \equiv \frac{S_{II}}{2e \langle I \rangle}$$

Durch Messen des Schrotrauschens eines elektrischen Leiters, bzw. Bestimmung des Fano-Faktors, kann man zusätzliche Aussagen über die Dynamik des Systems machen, die über den Leitwert hinaus gehen [34, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57].

2.2.3 1/f- oder Niederfrequenz-Rauschen

Unter dem sogenannten 1/f- oder Niederfrequenz-Rauschen sind mehrere Rauschphänomene zusammengefasst, deren gemeinsame Eigenschaft das Abfallen der spektralen Dichte $S_{II}(\omega)$ proportional zu ω^ξ (mit $\xi \approx -1$) ist. Obwohl 1/f-Rauschen ein weitverbreitetes Phänomen ist, gibt es bis heute keine physikalische Theorie, die diese Erscheinung umfassend beschreiben kann. 1/f-Rauschen tritt in allen elektronischen Bauelementen auf, in Widerständen, in Halbleiterbauelementen und Röhren, wo es erstmals als Funkelrauschen, benannt nach der schwankenden Helligkeitsverteilung bei Glühkathoden, entdeckt wurde. Als Rauschursache kommen mehrere Prozesse in Frage: fluktuierende Teilchenzahlen (Generation-Rekombinationsrauschen [58]), Schwankungen der Beweglichkeit der Ladungsträger $\Delta\mu$ [59] oder Fluktuationen von Störstellen [60, 61]. Diese Mechanismen resultieren in einer Fluktuation des Widerstands des Systems, die sich dann im Stromrauschen niederschlägt. Allgemein findet man bei Leitwertfluktuationen bei konstanter angelegter Spannung U eine quadratische Abhängigkeit der Amplitude des Stromrauschens vom fließenden Strom:

$$K_{II} = \langle \Delta I(t') \Delta I(t' + t) \rangle = \langle \Delta G(t') U \Delta G(t' + t) U \rangle = U^2 K_{GG}$$

worin mit K_{GG} die Amplitude der Leitwertfluktuationen bezeichnet ist. Daraus folgt:

$$K_{II} = \frac{\langle I \rangle^2}{\langle G \rangle^2} K_{GG} \quad (2.10)$$

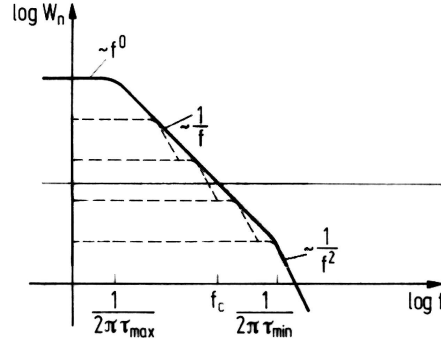


Abbildung 2.8: Entstehung eines $1/f$ -Rauschens durch Überlagerung von Generation-Rekombinations-Spektren verschiedener Grenzfrequenzen. Aus [42].

Wichtig für das Auftreten eines $1/f$ -artigen Spektrums ist eine breite Verteilung der Zeitkonstante der entsprechenden Elementarprozesse τ um die Periodendauer $T = \frac{2\pi}{\omega}$, die der betrachteten Frequenz im Spektrum entspricht. Haben alle Elementarprozesse etwa die gleiche Zeitkonstante τ , so ist der Bereich im Spektrum $\sim 1/f$ sehr schmal. Betrachtet man nur einen einzelnen Prozess, so hat dieser ein Rauschspektrum, das für Frequenzen unterhalb der Grenzfrequenz $\omega = \frac{2\pi}{\tau}$ nahezu konstant ist, für Frequenzen oberhalb dieser Grenzfrequenz $\sim f^{-2}$ abfällt (genauer: Lorentzkurve). Bei einer breiten Streuung der Zeitkonstanten ergibt sich hingegen ein breiter Bereich im Spektrum, der $\sim 1/f$ abfällt (Abbildung 2.8). Generell besteht zwischen Rauschspektrum und Zeitkonstante des Elementarprozesses τ folgender Zusammenhang [42]:

$$\begin{aligned} \omega \ll 1/\tau : & \quad S_{II}(\omega) \sim f^0 \\ \omega \gg 1/\tau : & \quad S_{II}(\omega) \sim f^{-2} \\ \omega \approx 1/\tau : & \quad S_{II}(\omega) \sim f^{-1} \end{aligned}$$

Die Tatsache, dass Widerstandsänderungen aufgrund von thermisch aktivierten Prozessen mit einer Aktivierungsenergie W , die in einem relativ schmalen Bereich variiert, zum Entstehen eines $1/f$ -Spektrums führt, lässt sich leicht nachvollziehen. Für die Aktivierungsrate eines solchen Prozesses nimmt man mit $\beta = 1/kt$ ein Arrheniusgesetz an [33]:

$$1/\tau = 1/\tau_0 \cdot e^{-\beta W} \quad (2.11)$$

d. h. die exponentielle Abhängigkeit der Aktivierungsrate von der Aktivierungsenergie resultiert in einer großen Bandbreite der Zeitkonstante eines solchen Prozesses bei nur schmalbandiger Variation der Aktivierungsenergien. Ein einzelner Prozess mit Zeitkonstante τ führt zu einer Autokorrelationsfunktion des Leitwerts,

die proportional zu $e^{-t/\tau}$ abklingt [33, 45]. Daher hat der Leitwert bzw. der Strom ein Rauschspektrum in Form einer Lorentzkurve:

$$S_W(\omega) = \frac{1/(\pi\tau)}{\omega^2 + (1/\tau)^2} \quad (2.12)$$

Der Index W signalisiert hierbei, dass τ nach 2.11 von der Aktivierungsenergie W abhängt. Weiterhin unterliegen die entsprechenden Aktivierungsenergien W einer Verteilungsfunktion $P(W)$. Die Gesamtrauschamplitude erhält man durch Integration:

$$S_{tot}(\omega) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW S_W(\omega) P(W) \quad (2.13)$$

Aufgrund des nur kleinen Intervalls $[W_{min}; W_{max}]$ kann man eine gleichmäßige Verteilung der Aktivierungsenergien W annehmen: $P(W) = 1/W_0$. Setzt man dies zusammen mit Gl. 2.12 in Gl. 2.13 ein, so erhält man:

$$S_{tot}(\omega) = \frac{1}{W_0\omega\pi} \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW \frac{\omega\tau_0 e^{\beta W}}{1 + \omega^2\tau_0^2 e^{2\beta W}}$$

Substituiert man $y = \omega\tau_0 e^{\beta W}$ und $dW = \frac{dy}{\beta y}$, ergibt sich:

$$\begin{aligned} S_{tot}(\omega) &= \frac{1}{W_0\omega\pi\beta} \int_{y_{min}}^{y_{max}} dy \frac{1}{1 + y^2} \\ &= \frac{1}{W_0\omega\pi\beta} [\arctan(y)]_{y_{min}}^{y_{max}} \\ &= \frac{const}{\omega} \end{aligned}$$

Dieses $1/f$ -Verhalten gilt natürlich nicht unbegrenzt. Es muss eine untere und eine obere Grenzfrequenz geben, ab dieser das $1/f$ -Verhalten nicht mehr gilt, genauso wie es für das Schrotrauschen und das thermische Rauschen eine obere Grenzfrequenz geben muss, damit die Gesamtleistung des Rauschens

$$P_{Rausch,tot} = \int_0^\infty d\omega R \cdot S_{II}(\omega)$$

endlich bleibt ($\int_0^\infty d\omega$ divergiert an beiden Grenzen). Für ein $1/f$ -Spektrum ist dies aber kein praktisches Problem, da für ein endliches Frequenzintervall gilt:

$$P_{Rausch,\Delta\omega} = \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega R \cdot S_{II}(\omega) = const \cdot \ln(\omega_2/\omega_1) \quad (2.14)$$

Nimmt man nun als Extrembeispiel als Maß für ω_1 die Zeit, die Licht zum Durchlaufen einer atomaren Strecke benötigt, und als Maß für ω_2 das Alter des Universums, so liegen diese Frequenzen 40 Dekaden auseinander. Nach Gl. 2.14 bedeutet dies, dass in diesem Frequenzintervall nur 40-mal soviel Energie enthalten ist wie in einer Dekade. Zumindest vom energetischen Standpunkt aus muss es also keine *praktischen* Grenzfrequenzen für ein $1/f$ -Spektrum geben. Dies ist möglicherweise ein Grund, warum dieses $1/f$ -Verhalten so häufig in der Natur anzutreffen ist [42].

Die Auswertung des $1/f$ -Rauschens liefert jedoch keine weiteren Informationen über das betrachtete System bzw. die am Stromtransport beteiligten Mechanismen.

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung

3.1 Messmethode

Um Aussagen über das Transportverhalten einzelner Moleküle zu erhalten, bedient man sich folgender, konzeptionell einfacher Methode: ein Molekül wird mit zwei Elektroden kontaktiert (Abbildung 3.1) und der resultierende Strom bei jeweils unterschiedlicher angelegter Spannung gemessen. Auf diese Weise werden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Man erwartet für einzelne Moleküle Leitwerte, die weit unter einem Leitwertquant ($G_0 = 2e^2/h \approx 77.5 \mu\text{S} \approx 1/12.9 \text{ k}\Omega$) liegen [27, 28, 29]. Da der Widerstand der Zuleitungen ($\approx 100 \Omega$) demgegenüber vernachlässigbar ist, kann man sich auf eine 2-Punktmessung beschränken. Die Herausforderung bei diesen Messungen ist die Größe der zu vermessenden Objekte. Die von uns verwendeten Moleküle haben eine Länge von etwa 2,4 nm. Dies bedeutet, dass man Elektrodenpaare benötigt, deren Abstand auf diese Größe mit einer Präzision, die nur einen Bruchteil dieser Größe beträgt, einstellbar ist. Eine Anordnung, die diese Voraussetzungen erfüllt, ist der mechanisch kontrollierte Bruchkontakt. Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte wurden erstmals von Muller et al. im Jahre 1992 vorgestellt [25]. Er verwendete einen dünnen Golddraht, der über ein flexibles Substrat gelegt und an zwei Punkten fixiert wurde. Vier Jahre später wurde von Ruitenbeek et al. [26] ein Verfahren zur Herstellung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte mittels Elektronenstrahlithografie entwickelt. Hierbei strukturiert man einen dünnen Goldfilm auf einem flexiblen Substrat mit einer dazwischenliegenden Opferschicht aus beispielsweise Polyimid. Diese Opferschicht wird isotrop abgeätzt, so dass der Goldfilm an der Einschnürung freitragend wird und nicht mehr mit dem Substrat verbunden ist [62]. Biegt man das Substrat, so dehnt es sich an der Oberfläche in Abhängigkeit vom Abstand zur neutralen Faser aus. Der Goldfilm folgt der Dehnung bis er an der Einschnürung reißt. Durch das hohe Übersetzungsverhältnis von Biegung des Substrats zur Dehnung der unterätzten Brücke¹ erhält man so ein Elektrodenpaar, dessen Abstand im sub-Ångstrom Bereich einstellbar ist. Darin ist auch die außerordentliche Stabilität gegenüber externen mechanischen Schwingungen begründet. Die Tatsache, dass beide Elektroden gleichartig sind, ermöglicht im Gegensatz zu STM-Techniken oder ähnlichen

¹siehe hierzu Abschnitt 3.4.1

Methoden eine symmetrische Ankopplung der Moleküle.

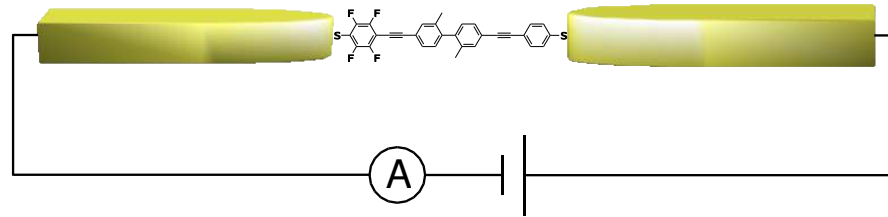


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Messung der Strom-Spannung-Charakteristik eines Moleküls

3.2 Probenherstellung

Bei der Herstellung der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte wurde Phosphorbronze ($\text{Cu}_{96}\text{Sn}_4$) als Substrat gewählt. Aufgrund der Anforderungen an das Substrat kommen nur wenige Materialien in Frage. So muss das Substrat temperaturbeständig, unempfindlich gegenüber Lösungsmittel sein und auch bei tiefen Temperaturen flexibel bleiben. Phosphorbronze erfüllt diese Anforderungen und ist weiterhin sehr einfach zu bearbeiten. Es können jedoch auch andere Materialien als Substrat verwendet werden. So verwendet beispielsweise Zhou et al. [63] ein Substrat aus Silizium. Nach unseren Erfahrungen eignet sich aber auch Federstahl als Substrat. Die zur Weiterverarbeitung in runde Bleche (Wafer) mit 70 mm Durchmesser geschnittene $300\ \mu\text{m}$ dicke Phosphorbronze wird nun schrittweise mit abnehmender Körnung plan geschliffen und sorgfältig poliert. Hierzu wird eine Polierpaste verwendet, die aus Diamantpartikeln mit einer Körnung von $0.25\ \mu\text{m}$ besteht.

Nach einem Reinigungsschritt wird die Phosphorbronze in einem Ofen ausgeheizt, um eventuell vorhandene Lösemittel- oder Wasserfilme abzdampfen. Anschließend wird eine Polyimidschicht aufgebracht, die vor allem als Opferschicht für den späteren Ätzschritt dient. Außerdem isoliert sie die noch zu strukturierenden Leiterbahnen gegenüber dem Substrat. Zum Aufbringen der Schicht wird eine handelsübliche Lackschleuder (Lanz, Spinner V1.4) verwendet. Die Schichtdicke ergibt sich zu etwa $6\ \mu\text{m}$ bei einer Drehzahl des Tellers von 3000 U/min für eine Dauer von 90 Sekunden. Ein nachfolgendes Ausbacken der Schicht in einem Vakuumofen bei $400\ ^\circ\text{C}$ für 3 Stunden bewirkt eine Vernetzung des Polyimids. So getempertes Polyimid ist lösemittelbeständig und auch bei tiefen Temperaturen noch dehnbar.

Dieses Substrat wird nun mit zwei Schichten Polymethylmethacrylat (PMMA) unterschiedlichen Molekulargewichts (PMMA 200K und PMMA 950K) beschichtet. Dies ist ein in der Elektronenstrahlolithografie häufig verwendetes Lacksystem. Auch diese Schichten werden mit Hilfe oben erwähnter Lackschleuder aufgebracht.

Die Schichtdicke beträgt für beide Lackschichten jeweils etwa 500 nm bei den hierbei gewählten Parametern (5000 U/min, 90 s). Nach Aufbringen der einzelnen Schichten erfolgt jeweils ein Temperschritt (165 °C, 30 min) zum Aushärten des PMMA.

Vor der Lithografie werden die Phosphorbronzewafer in 7 mm x 17 mm große Stücke (Chips) getrennt, die dann einzeln weiter bearbeitet werden. Die Lithografie zur Strukturierung der Maske erfolgt in einem Rasterelektronenmikroskop (Leo 1530) mit angebauter Lithografierweiterung (Elphy Plus) der Firma Raith. Bei der Elektronenstrahlithografie werden die Polymerketten des PMMA an den Stellen aufgebrochen an denen sie dem Elektronenstrahl ausgesetzt sind.

Die belichteten Stellen können in einem nachfolgenden Entwicklungsschritt mit einem Lösungsmittel (Gemisch aus Isobutylmethylketon (MIBK) und 2-Propanol im Verhältnis 1:3) selektiv herausgelöst werden. Nach einer Einwirkdauer des Lösungsmittels von 7 s wird die Probe in 2-Propanol geschwenkt, um das Auflösen des PMMA zu stoppen. Die restliche Flüssigkeit wird dann sofort - ohne sie eintrocknen zu lassen - mit trockenem Stickstoff von der Probe abgeblasen. Die wesentlichen Schritte zur Herstellung eines Bruchkontaktes sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die untere Schicht aus PMMA 200K führt zu einem Unterschnitt in der Schattenmaske, da es eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Beschuss mit Elektronen besitzt und so großflächiger herausgelöst wird. Dieser Unterschnitt bewirkt, dass beim nachfolgenden Beschichten mit Gold die Maskenwände nicht bedampft werden, die Struktur besser definiert ist und das anschließende Entfernen des Goldfilms oberhalb der Lackmaske (Lift-off) einfacher vonstatten geht.

Die Beschichtung mit Gold erfolgt in einer Ultrahochvakuum(UHV)-Aufdampfungsanlage der Firma Tectra. Als Goldquelle wird ein Elektronenstrahlverdampfungssystem verwendet. Das zu verdampfende Metall befindet sich hierbei in einem Kohlenstofftiegel, der berührungslos von einem Wolframfilament umgeben ist. Dieses Filament wird durch Stromfluss erwärmt und durch Glühemission treten Elektronen aus. Die ausgetretenen Elektronen werden durch eine zwischen dem Filament und dem Tiegel angelegte Spannung (≈ 1000 V) auf den Tiegel beschleunigt und heizen diesen. Auf diese Weise lassen sich sehr hohe Temperaturen erreichen und somit auch hohe Aufdampfraten. Die aufgetragene Schichtdicke wird mittels eines Schwingquarzes ermittelt, der bei der Beschichtung ebenfalls bedampft wird. Ein Quarzscheibchen wird dazu piezoelektrisch zum Schwingen angeregt und die Schwingfrequenz mit Hilfe eines Frequenzzählers gemessen. Mit wachsendem Metallfilm auf der Oberfläche nimmt die Eigenfrequenz des Schwingquarzes ab. Aus dieser Frequenzänderung kann man die Massenbelegung auf dem Quarz ermitteln und daraus die Dicke der Metallschicht auf der Probe. Die nominell aufgedampfte Schichtdicke des Bruchkontakts beträgt in allen hier vorgestellten Experimenten zwischen 70 nm und 80 nm.

Nach dem Aufbringen der Metallstrukturen wird die Lackmaske im Lift-off-Schritt wieder entfernt. Hierzu wird Aceton als Lösungsmittel verwendet. Nach etwa 2 Stunden im Acetonbad werden noch vorhandene Metallreste vorsichtig in einem Ultraschallbad entfernt. Die Probe wird aus dem Acetonbad genommen, mit frischem Aceton und 2-Propanol gespült und schließlich mit Stickstoff trocken

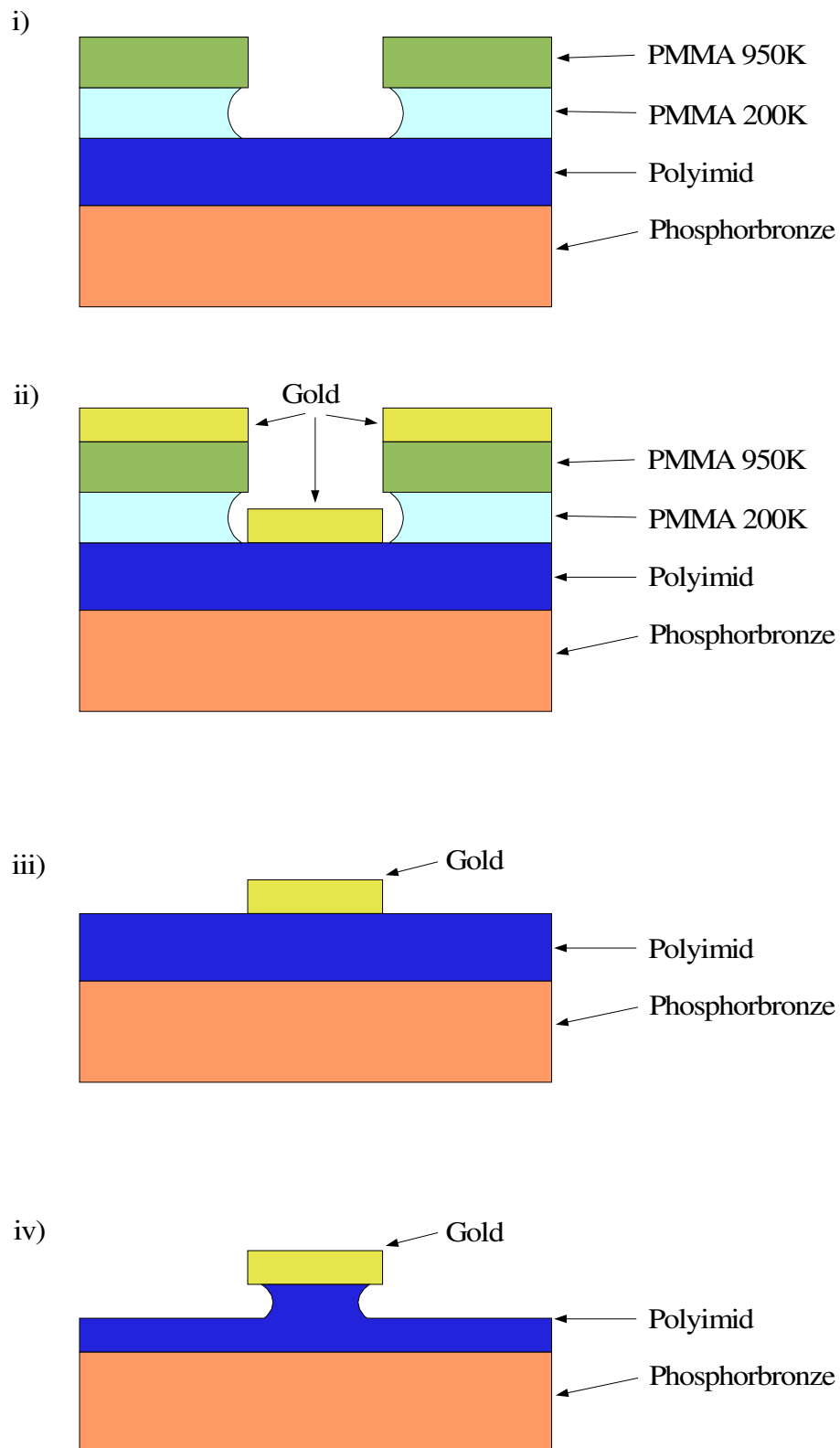


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens i) zweischichtige Lackmaske nach Belichtung und Entwicklungsschritt ii) nach Beschichtung mit Gold iii) Goldfilm nach Lift-Off iv) Goldstruktur mit Unterschnitt in Polyimid nach Ätzschritt

geblasen, um die Lösungsmittel rückstandsfrei zu entfernen. Nun hat man die mit dem Elektronenstrahl geschriebene Struktur als Metallfilm auf den Chip übertragen.

Als nächster Schritt in der Bearbeitungskette folgt das reaktive Ionenätzen. Mit dieser Technik wird ein Teil der Opferschicht unter der Brücke entfernt, so dass diese freitragend wird. Hierzu wird eine reaktive Ionenätz- (reactive ion etching) Anlage der Firma Oxford Plasma Lab verwendet. Durch geeignete Wahl der Parameter und Prozessgase (80% O₂ 20% SF₆, 120 mTorr, 50 W, d. h. niedrige Leistung und hoher Druck) wird ein isotropes Abtragen der Polyimidschicht erreicht. Innerhalb der Ätzdauer von 4 min werden etwa 0,5 μm Polyimid abgetragen.

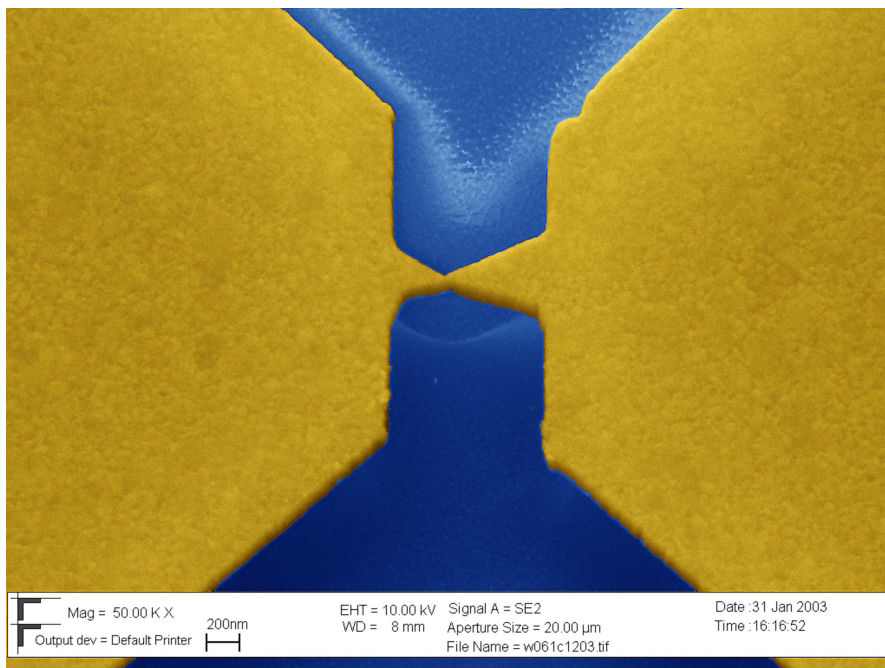


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes. Lithografisch hergestellte, freitragende Brücke mit Einschnürung (ca. 50 nm x 50 nm). Die Aufnahme ist in Falschfarben dargestellt: Gelb eingefärbt: Metallstruktur (Gold), Blau: Polyimid.

3.3 Messaufbau

Das Herzstück des Messaufbaus ist eine 3-Punkt-Biegevorrichtung, die in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist. Die beiden Widerlager haben einen Abstand von 12 mm. Diese Gegenlager werden über ein differenzielles Gewinde (Steigung 0,1 mm / Umdrehung) bewegt, während der sich in der Mitte der Gegenlager befindliche Stößel feststeht. Das differenzielle Gewinde wird mittels eines Getriebes (1 / 23) von einem Linearmotor angetrieben. Die Gewindestange kann damit in

0,006°-Motorschritten angesteuert werden. Eine Umdrehung der Gewindestange entspricht somit 60.000 Motorschritten, was dann in einem Hub der Widerlager von 0,1 mm resultiert. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass ein Schritt des Motors einem Hub von 1,7 nm entspricht, was natürlich im mechanischen Spiel der Gesamtanordnung untergeht. Eine Ansteuergenauigkeit von deutlich unter $1 \mu\text{m}$ lässt sich jedoch leicht erreichen.

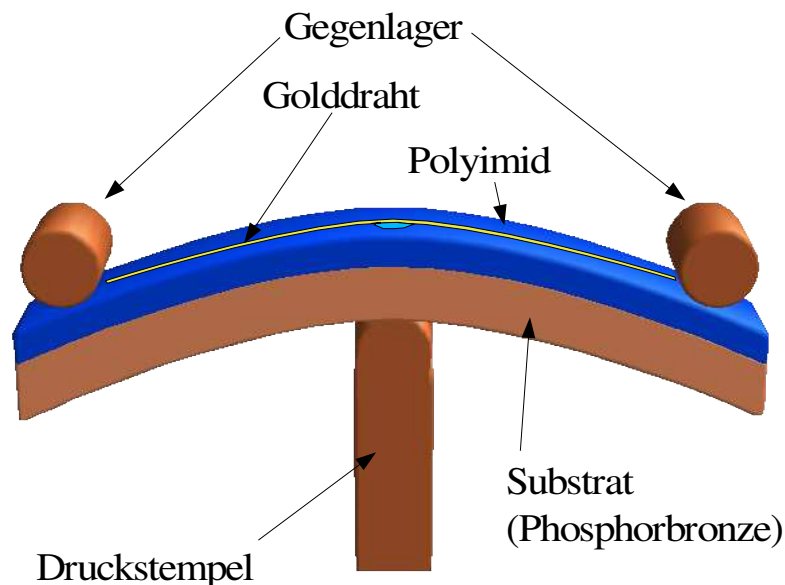


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der 3-Punkt-Biegevorrichtung

Die Biegevorrichtung ist auf einem He-Durchflusskryostaten montiert, der es erlaubt, Messungen bis zu Temperaturen von 30 K durchzuführen. Die gesamte Anordnung ist in eine UHV-Kammer integriert. Dies sorgt einerseits für die notwendige thermische Isolation des Kryostaten gegenüber der Außenwelt, andererseits erfordern Tieftemperatur-Messungen einen hinreichend niedrigen Druck. Ansonsten können sich durch Kondensation der Restgase Adsorbate auf der Probe bilden, die die Strom-Spannungsmessung beeinflussen würden. Desweiteren garantiert die durchweg metallische UHV-Kammer eine Abschirmung vor äußeren elektromagnetischen Störeinflüssen. Die Kammer wird mit Hilfe von 2 Turbomolekularpumpen, die sich wahlweise parallel oder in Serie schalten lassen und einer Ionengetterpumpe evakuiert. Der typischerweise erreichte Druck liegt bei $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Die eigentliche Messung, also die Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien, wurde mit Hilfe eines Keithley Sub-Femtoamp Remote Sourcemeter (Model 6430) durchgeführt. Es dient gleichzeitig als regelbare Spannungsquelle und als Strommessgerät. Die Probe wurde an den Widerlagern durch Anpressen der Kontaktflächen (-pads) an jeweils einen Streifen Kupferfolie kontaktiert. Diese Kupferkontakte sind durch eine Teflonhülse gegenüber der geerdeten metallischen Biegevorrichtung isoliert. Zur Durchführung von Rauschmessungen (siehe Abschnitt 4.3) wurde noch ein $100 \text{ k}\Omega$ -Widerstand in den Stromkreis eingefügt, der als Signalabgriff dient. Wie sich bei den hier vorgestellten Experimenten herausgestellt hat,

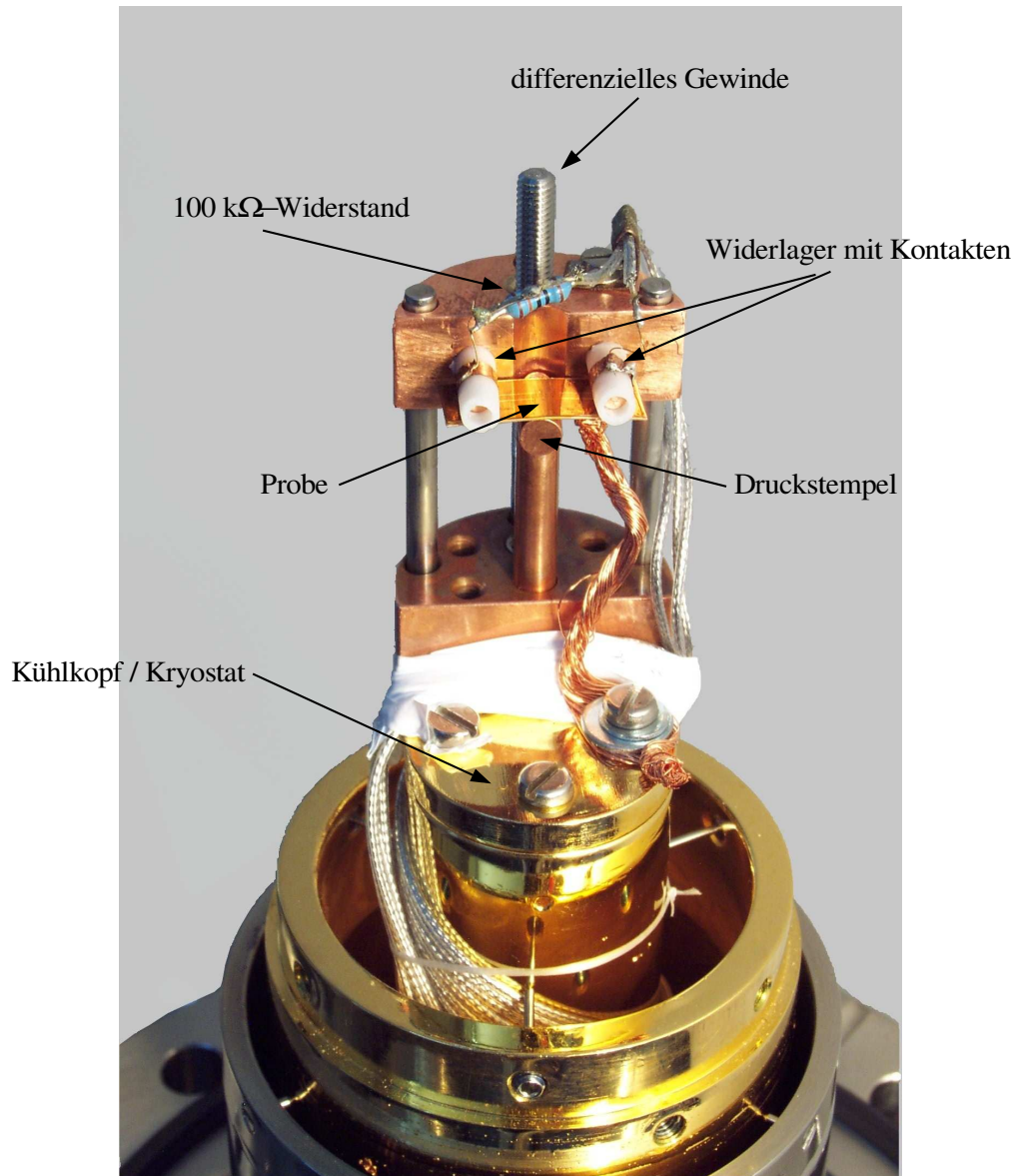


Abbildung 3.5: Fotografie des Probenhalters mit 3-Punkt-Biegevorrichtung, Kühlkopf und Probe.

liegt der Widerstand eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes² im Bereich einiger 100 M Ω . Daher stört dieser Messwiderstand die Messung nur in vernachlässigbarer Weise. Ebenso kann man den Widerstand der Zuleitungen und der Leiterbahnen auf der Probe, der insgesamt bei etwa 200 Ω liegt, vernachlässigen und sich auf 2-Punktmessungen beschränken.

3.4 Durchführung

3.4.1 Abstand der Elektroden

Wird die Probe in der 3-Punkt-Biegevorrichtung gebogen, so wird das Substrat auf einer Seite gestaucht und auf der gegenüberliegenden Seite, der Seite mit der aufgedampften Goldstruktur, gedehnt. Der freistehende unterstützte Teil der Goldbrücke mit der Länge a wird dadurch vergrößert zu $a + \Delta a$. Der Abstand der Elektroden wird somit auch um die Länge Δa geändert. Das Übersetzungsverhältnis zwischen der Positionsänderung der Widerlager Δx und der Änderung des Elektrodenabstands Δa soll im Folgenden kurz abgeschätzt werden. Die Situation ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

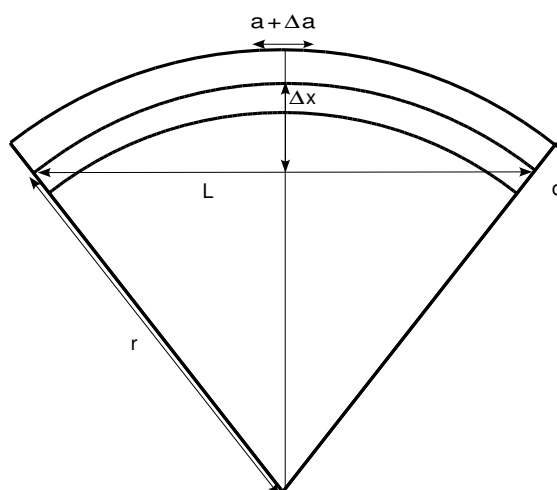


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung

Für die Strecke $a + \Delta a$ erhält man $a + \Delta a = (r + d/2) * a/r$, d. h.

$$\Delta a = a * d/2r \quad (3.1)$$

mit $d/2$: Abstand von neutraler Faser (entspricht halber Dicke des Substrats) und r : Krümmungsradius des Substrats. Die Beziehung zwischen Hub Δx und Krümmungsradius r ergibt sich wie folgt. Es gilt:

$$(l/2)^2 + (r - \Delta x)^2 = r^2$$

²zumindest für die hier verwendeten Moleküle, siehe Kapitel 4.

und somit

$$l^2/a + \Delta x^2 - 2r\Delta x + r^2 = r^2$$

Für kleine Δx vernachlässigt man den quadratischen Term und erhält:

$$r = l^2/8\Delta x \quad (3.2)$$

Beziehung 3.2 in 3.1 eingesetzt ergibt:

$$\Delta a = \frac{4 * a * d}{L^2} \Delta x$$

Berücksichtigt man die Tatsache, dass die tatsächliche Kurvenform des gebogenen Substrats kein Kreisbogen ist, die Krümmung $k = 1/r$ daher nicht konstant ist, sondern nach außen bis auf $k = 0$ abnimmt, erhält man folgende Gleichung [64, 65]:

$$\Delta a = \frac{6 * a * d}{L^2} \Delta x \quad (3.3)$$

Einsetzen der gewählten Parametern (unterätzter Bereich $a = 1 \mu\text{m}$, Abstand der Widerlager $L = 12 \text{ mm}$, Dicke des Substrats $d = 300 \mu\text{m}$) führt auf:

$$\Delta a = \frac{1}{80000} \Delta x$$

Dies bedeutet, dass sich eine Höhenänderung der Widerlager von $1 \mu\text{m}$ in einer Änderung des Elektrodenabstands von nur $12,5 \text{ fm}$ umsetzt. Dies entspricht einer Drehung der Gewindestange von $3,6^\circ$, oder in Motorpositionen ausgedrückt 600 Schritte. Dieses enorme Übersetzungsverhältnis erlaubt es, die Elektroden sehr sensitiv gegeneinander abzutasten und schließlich auch einzelne Moleküle zu kontaktieren.

Dieses Übersetzungsverhältnis lässt sich durch Tunnelexperimente überprüfen. Man verwendet hierfür frisch gebrochene Goldelektroden (nicht mit Molekülen beschichtet). Die Elektroden werden bei kleiner angelegter Spannung ($\sim 10 \text{ mV}$) so weit geöffnet, bis ein gerade noch messbarer Strom fließt und dann schrittweise geschlossen. Der jeweils fließende Strom wird dann in Abhängigkeit des eingestellten Abstands gemessen. Dies ergibt eine exponentielle Abhängigkeit des Stromes vom Abstand der Elektroden. Diese Abhängigkeit wird für kleine angelegte Spannungen (nicht deformierte, rechteckige Barriere) durch Gleichung 3.4 beschrieben [66].

$$I_T = KUe^{-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m_e\Phi}} \quad (3.4)$$

Darin ist K eine Konstante, in die die Fläche des Kontaktes und die Zustandsdichte der Metallelektroden an der Fermienergie eingehen. U ist die angelegte Spannung, a der Abstand der Elektroden und m_e die Elektronenmasse. Φ beschreibt die Austrittsarbeit des Metalls und stellt somit die Barrierenhöhe dar. Die Austrittsarbeit für Gold ist jedoch abhängig von der kristallografischen Orientierung der entsprechenden Fläche. Für Gold-Volumenmaterial („bulk“) beträgt die Austrittsarbeit etwa $5,1 \text{ eV}$ bei Austritt aus einer (111)-Fläche [67, 68]. Für die (100)-Flächen ist sie dagegen etwas kleiner. Aus STM-Untersuchungen weiß

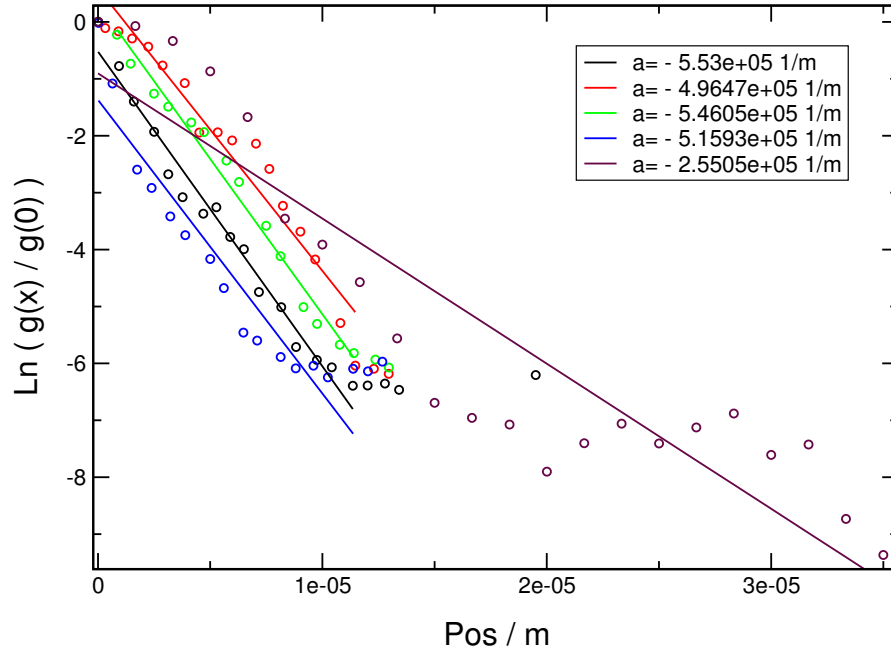


Abbildung 3.7: Normierter Leitwert aufgetragen über der Motorposition in logarithmischer Darstellung zur Ermittlung des Übersetzungsverhältnis zwischen Motorposition und Elektrodenabstand.

man, dass die Austrittsarbeit an mikroskopischen Stufen um bis zu 1 eV reduziert ist [69].

Zur Ermittlung des Übersetzungsverhältnis trägt man nun den auf den Leitwert am Ausgangspunkt normierten jeweiligen Leitwert über dem Hub der Widerlager in einer logarithmischen Darstellung auf:

$$\ln \left(\frac{g(x)}{g(x=0)} \right) = f(x)$$

Für die Steigung α der in diesem Diagramm ermittelten Ausgleichsgerade ergibt sich:

$$\alpha = -\frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} 2f_d \quad (3.5)$$

Wobei das f_d das Übersetzungsverhältnis zwischen der Höhenänderung der Widerlager und der Änderung des Elektrodenabstands (displacement factor) ist.

$$f_d = -\alpha \frac{\hbar}{\sqrt{8m\Phi}} \quad (3.6)$$

In Abbildung 3.7 ist dies für 2 unterschiedliche Proben zu sehen. Diese Proben unterscheiden sich nur in der zum Bruch der Brücke benötigten Durchbiegung des Substrates. Die aus der jeweiligen Steigung berechneten Übersetzungsverhältnisse liegen für die erste Probe (schwarz, rot, blau und grün dargestellt) zwischen

1/42000 und 1/47000. Für die zweite Probe (braun dargestellt), die nicht so stark gebogen wurde, liegt das berechnete Übersetzungsverhältnis bei etwa 1/90000, was mit dem aus den geometrischen Überlegungen bestimmten Verhältnis von 1/80000 recht gut übereinstimmt. Nicht berücksichtigt wurde bei diesen Berechnungen der Einfluss einer modifizierten Austrittsarbeit des Goldes sowie inelastische Verformungen des Substrats, wie sie bei hohen Krümmungsradien auftreten. Um das Übersetzungsverhältnis der zweiten Probe exakt mit den geometrischen Vorhersagen in Einklang zu bringen, müsste man eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4,0\text{ eV}$ annehmen. Man sieht, dass die geometrischen Überlegungen zum Übersetzungsverhältnis in gutem Einklang zu den experimentell ermittelten Werten stehen. Eine Aussage über den Absolutabstand lässt sich damit nicht machen. Dies ist jedoch für unsere Zwecke auch nicht vonnöten, da es für die Leitwertmessungen an den organischen Molekülen ausreicht, den Abstand mit der gegebenen Empfindlichkeit variieren zu können, ohne ihn zu kennen.

3.4.2 Vor- und Blindexperimente

Aufgrund der Tatsache, dass es keine geeignete Charakterisierungsmethode gibt, die es uns erlaubt, mit Sicherheit zu sagen, ob sich zum Zeitpunkt der Messung tatsächlich kovalent angebundene Moleküle zwischen den Elektroden befinden, sind einige Vor- und Blindexperimente erforderlich, die hier näher erläutert werden sollen.

Einerseits muss geklärt werden, ob und gegebenenfalls wieviel Moleküle mit der in Abschnitt 3.4.3.3 beschriebenen Methode zur Beschichtung der Probe auf der Goldoberfläche abgeschieden werden. Hierzu kann man sich die Tatsache zunutze machen, dass die Modifikation der Oberfläche durch die abgeschiedenen Moleküle zu einer Veränderung der Benetzungseigenschaften der Oberfläche führt. Die Messgröße hierfür ist der Kontaktwinkel eines Wassertropfens [70]. Der Wassertropfen wird durch eine Kapillare auf die Oberfläche aufgebracht, ein Stück weit vergrößert und wieder etwas verkleinert. Der jeweilige Kontaktwinkel beim Ausdehnen bzw. Zusammenziehen des Tropfens wird dabei mit Hilfe einer CCD-Kamera gemessen.

Die Ergebnisse, die am INT mit ähnlichen Molekülen (2,5-di(2'-(*para*-acetylmercaptophenyl)ethinyl)-4-nitro-acetylaniline (asymm. Molekül A)) gewonnen wurden, sind in Tabelle 3.1 dargestellt [30].

An den gemessenen Kontaktwinkeln bzw. der Hysterese zwischen Ausdehnen und Zusammenziehen kann man erkennen, dass die mit Molekülen behandelten Oberflächen deutlich hydrophiler sind als die unbehandelten. Man sieht auch, dass das Lösungsmittel (THF) allein zu nur sehr geringen Veränderungen der Benetzungseigenschaften der Oberfläche führt. Weiterhin zeigen diese Messungen, dass sich einmal kovalent angebundene Moleküle mit keinem der verwendeten Lösungsmittel mehr entfernen lassen.

Diese Experimente wurden von uns später mit einem der hier verwendeten Moleküle wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zu sehen.

Auch hier ist deutlich zu sehen, dass die mit Molekülen beschichtete Goldoberfläche wesentlich hydrophiler geworden ist. Dies ist sicherlich auf die chemische

| Oberfläche: | Kontaktwinkel bei Vergrößerung des Tropfens: | Kontaktwinkel bei Verkleinerung des Tropfens: |
|--|--|---|
| Gold | 85° | 50° |
| Gold + THF | 80° | 45° |
| Gold + asymm. Molekül A + THF | 70° | 20° |
| Gold + asymm. Molekül A + THF + H ₂ O + 2-Propanol | 70° | 20° |

Tabelle 3.1: Kontaktwinkelmessungen an Goldoberflächen, die teilweise mit Molekülen behandelt wurden und mit verschiedenen Lösungsmitteln gespült wurden (Messgenauigkeit: $\pm 5^\circ$). Es wurden in diesen Experimenten etwas andere als die in dieser Arbeit beschriebenen Moleküle verwendet. Aus [30].

| Oberfläche: | Kontaktwinkel bei Vergrößerung des Tropfens: | Kontaktwinkel bei Verkleinerung des Tropfens: |
|---------------------------------|--|---|
| Gold | 90° | 55° |
| Gold + symm. Molekül 1 + THF | 65° | 20° |

Tabelle 3.2: Kontaktwinkelmessungen an Goldoberflächen, die teilweise mit Molekülen behandelt wurden und mit verschiedenen Lösungsmitteln gespült wurden. Es handelt sich bei diesem Molekül um das unfluorierte symmetrische Molekül 1.

Modifikation der Oberfläche durch die polaren Moleküle zurückzuführen. Die Abweichungen der Messung für die unbeschichtete Oberfläche liegen noch innerhalb des Fehlerintervalls von $\pm 5^\circ$. Größere Abweichungen davon könnten sich z. B. durch unterschiedliche Oberflächenmorphologien ergeben.

Daraus lässt sich also schließen, dass sich Moleküle auf der Oberfläche abscheiden und eine stabile Bindung mit Oberflächengoldatomen eingehen. Weiterhin kann man davon ausgehen, dass sich nur eine Monolage Moleküle auf der Oberfläche ausbildet. Die Acetylschutzgruppen der Moleküle verhindern eine Disulfidbildung und machen somit die Bildung einer zweiten Lage unwahrscheinlich. Die Dichte dieser Monolage ist jedoch durch Benetzungsexperimente nicht zu ermitteln. Eine Möglichkeit, die Dichte der Monolage zu bestimmen, stellt die optische Ellipsometrie dar. Dies wurde versucht, jedoch wurden hierbei keine eindeutigen Aussagen über die Dichte der Schicht erhalten. Daher wurde versucht die Massenbelegung durch die Schicht mit Hilfe einer Schwingquarzwaage, die üblicherweise zur Schichtdickenbestimmung in Aufdampfanlagen Verwendung findet, zu ermitteln. Hierzu wurden auf ein zuvor frisch mit Gold bedampftes Quarzplättchen einige μl der Moleküllösung aufgebracht und eintrocknen lassen. Das Quarzplättchen wurde danach sorgfältig mit THF gespült, um nicht angebundene Moleküle zu entfernen. Aus der Änderung der Eigenfrequenz des Quarzplättchens konnte nun die Massenbelegung ermittelt werden. Die daraus ermittelte Oberflächenbelegung lag in grober Näherung bei einem Molekül pro Oberflächengoldatom.

3.4.3 Messung

In diesem Abschnitt soll nun auf die experimentellen Details der Messung eingegangen werden.

3.4.3.1 Einbau

Um eine zuverlässige Kontaktierung der Probe zu vereinfachen, wurden die Kontaktflächen vor dem Einbau mit Leitsilber vergrößert.

Die so präparierte Probe wird nun derart in die Biegevorrichtung eingespannt, dass die Kontaktpads genau unter den Kontakten der Widerlager zu liegen kommen. Speziell bei diesem Schritt ist die Probe besonders empfindlich gegenüber elektrostatischen Aufladungen.

Ist die Probe eingebaut, kann man durch Anlegen einer kleinen Spannung, den Zustand der Probe und den Kontakt an den Zuleitung überprüfen. Der gemessene Widerstand sollte jetzt bei etwa 200-300 Ω liegen.

Anschließend wird das Substrat mit einer Vortriebsgeschwindigkeit von etwa 50000 Motorpos./s durchgebogen bis man einen abrupten Anstieg des Widerstands beobachtet – die Brücke ist gebrochen.

3.4.3.2 Konditionierung der Elektroden

Nach dem Bruch wird der Abstand der Elektroden reduziert bis der Widerstand wieder sinkt. Dabei stellt man fest, dass man den Elektrodenabstand umgerechnet

um etwa 2 nm (100000 Schritte) verkleinern muss, um wieder einen metallischen Kontakt herzustellen. Es gibt also eine Hysterese zwischen Öffnen und Schließen der Brücke. Ein Teil dieser Hysterese ist im mechanischen Spiel der Biegevorrichtung begründet. Dieser Beitrag wurde zu etwa 2000 Motorschritten mittels Messungen im Tunnelregime abgeschätzt. Ein weitaus größerer Teil resultiert wahrscheinlich aus elastischer Verformung des Elektrodenpaars beim Öffnen des Kontaktes. Es finden aber auch plastische Verformungen statt, die sich darin äußern, dass sich die Motorposition verändert, bei der sich der Kontakt öffnet bzw. schließt. Auch die Hysterese nimmt typischerweise etwas ab. Diese Veränderungen finden größtenteils während der ersten 5 bis 10 Öffnungs-Schließ-Zyklen statt. Der Kontakt stabilisiert sich. Die sich gegenüberstehenden Elektroden werden durch diesen Vorgang zu Spitzen geformt, was auch im Rasterelektronenmikroskop zu erkennen ist (Abbildung 3.8). Auf diese Weise werden die Elektroden konditioniert.

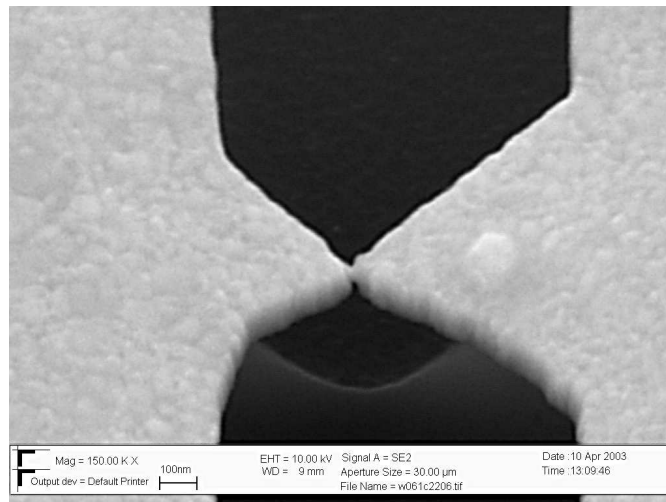


Abbildung 3.8: Konditionierte Elektroden

Beim Öffnen und Schließen des Kontaktes zeigt sich, dass sich der Leitwert der Probe kurz vor Zerreißen des Kontakts, bzw. kurz nach Schließen des Kontakts in diskreten Stufen ändert. Dies Phänomen tritt in einem sogenannten „Punktkontakt“ auf, d.h. einer Einschnürung zwischen zwei metallischen Elektroden, die in der Größenordnung der Fermiwellenlänge λ_F liegt. Nach Landauer [71] wird der elektronische Transport durch solch einen Punktkontakt durch ein sehr einfaches Modell nicht wechselwirkender Elektronen beschrieben: Eine Elektronenwelle fällt auf den Punktkontakt ein und wird entweder transmittiert oder reflektiert. Aufgrund der kleinen Einschnürung tragen nur eine endliche Anzahl N Moden zum Transport bei (analog zu einem Hohlleiter für elektromagnetische Wellen). Der Leitwert des Punktkontakts wird dann durch die Landauer-Formel beschrieben:

$$G = g_0 \cdot \sum_{n=1}^N T_n$$

Darin ist g_0 das Leitwertquantum:

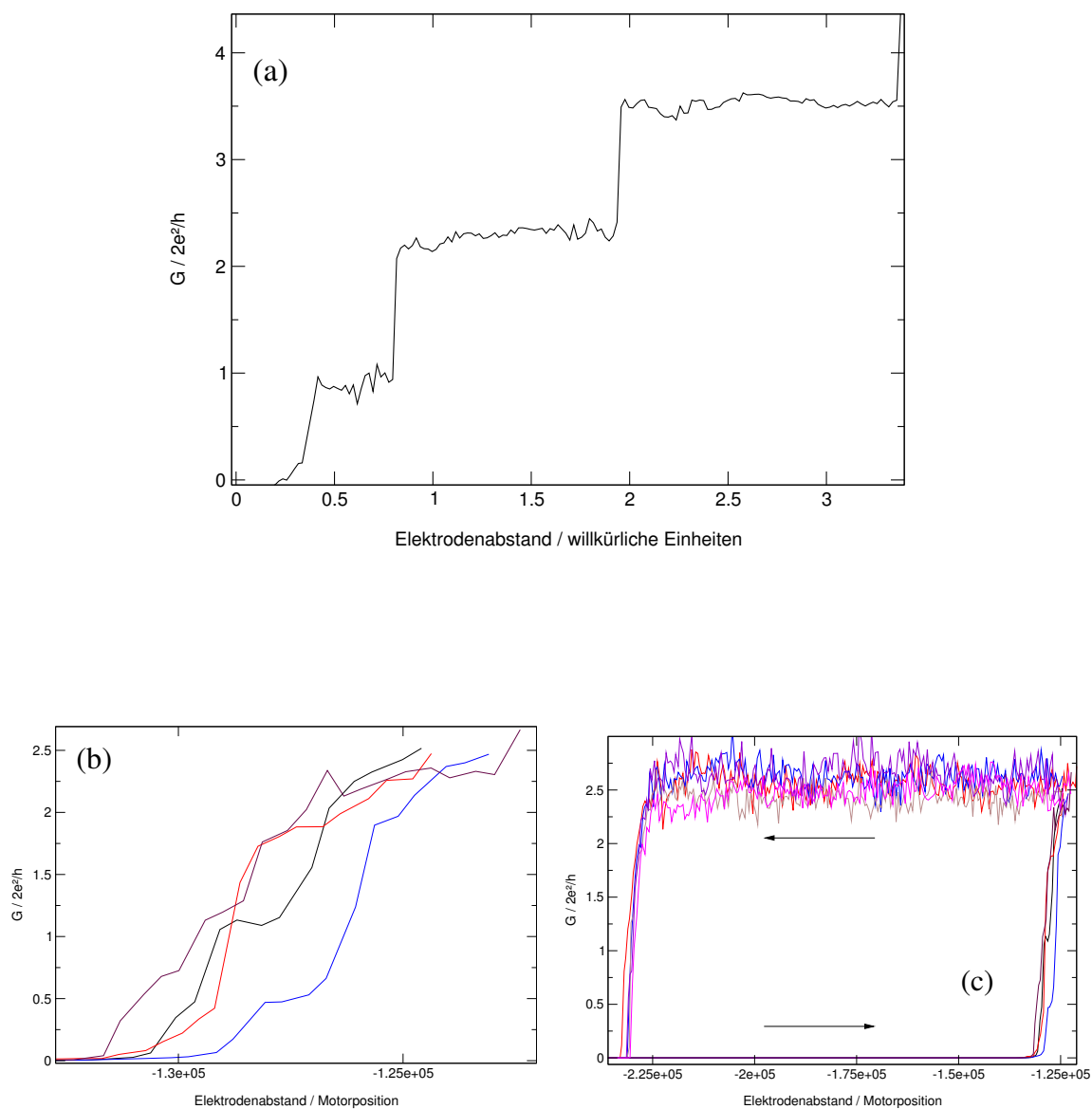


Abbildung 3.9: Leitwertplateaus a) und b). Hysterese zwischen Öffnen und Schließen des Kontakts c). In b) ist eine vergrößerte Darstellung des rechten Asts in c) gezeigt.

$$g_0 = \frac{2e^2}{h} \approx \frac{1}{12.9 k\Omega}$$

und T_n der Transmissionskoeffizient der n-ten Mode. Nach Scheer et al. [72] bestimmen auf dem letzten Plateau bevor $G \approx 0$ wird, die Valenzorbitale des entsprechenden Elements die Anzahl der möglichen Transportkanäle eines Punktkontakts. Hier liegt vermutlich ein Kontakt vor, der nur aus einem einzelnen Atom gebildet wird. Das einwertige Gold sollte dann bei vollständiger Transmission, d. h. keine Reflexion, ein Leitwertquantum zum Leitwert beitragen. Dieser Effekt ist in Abbildung 3.9 (Teilabbildung a) und b)) näherungsweise zu sehen. Dabei ist der Leitwert beim Öffnen eines metallischen Kontaktes über der entsprechenden Position des Schrittmotors aufgetragen. Deutlich sind die Stufen in der Kurve zu sehen, die näherungsweise als Sprünge vom Betrag eines Leitwertquantums identifiziert werden können.

In Teilabbildung c) ist die schon erwähnte Hysterese der Motorposition zwischen Öffnen und Schließen des Kontaktes dargestellt. Sowohl die Beobachtung der Leitwertquantisierung als auch die Hysterese der Motorposition, sind für uns wichtige Merkmale für die Güte der Ausgangsprobe. So zeigt die Leitwertquantisierung, dass die Elektroden einen atomaren Punktkontakt bilden und die Hysterese, dass die Unterbrechung des Stromflusses nicht durch z. B. Kontaktprobleme an den Zuleitungen verursacht wird.

3.4.3.3 Beschichtung mit Molekülen

Nach dem Konditionieren werden die Elektroden geöffnet und auf einen Abstand von etwa 4 nm eingestellt, um zu verhindern, dass die etwa 2,4 nm langen Moleküle schon beim Aufbringen einen Kontakt zwischen den Elektroden herstellen könnten. Die stabförmigen, teilweise aromatischen Moleküle, die zur kovalenten Anbindung an das Gold Thiol-funktionalisiert sind, liegen in einer Konzentration von $5 * 10^{-4}$ molar in Tetrahydrofuran (THF) gelöst vor. Etwa 50 μ l dieser Lösung werden nun im Stickstofffluss mit Hilfe einer Pasteurpipette auf die Probe aufgebracht. Zwischen den einzelnen Tropfen werden immer wieder Wartepausen eingelegt, um die Lösung etwas eintrocknen zu lassen. Dies macht man, um die Konzentration und dadurch die Besetzungsdichte von Molekülen an der Goldoberfläche zu erhöhen. Die Bedeckung der Oberfläche liegt nach dieser Behandlung vermutlich immer noch deutlich unter einem geschlossenen Molekülfilm. Die Bildung eines geschlossenen Molekülfilms (self assembled monolayer, SAM) würde bei der Ausgangskonzentration etwa 24 h Einwirkzeit erfordern [73, 74].

Kommt ein Molekül mit der Goldoberfläche in Kontakt, so spaltet es eine seiner beiden Acetylschutzgruppen ab und der Schwefel geht eine kovalente Bindung mit dem Gold ein, wie in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt ist. Diese Bindung sorgt einerseits für die mechanische Stabilität der Moleküle auf der Goldoberfläche, andererseits bewirkt sie eine gute elektronische Anbindung des π -Elektronensystems der Moleküle an das des Goldes [75].

Nach einer Wartezeit von ca. 2 Minuten wird die Probe sorgfältig mit THF gespült, um nicht angebundene Moleküle zu entfernen. Nachdem das Lösungsmittel

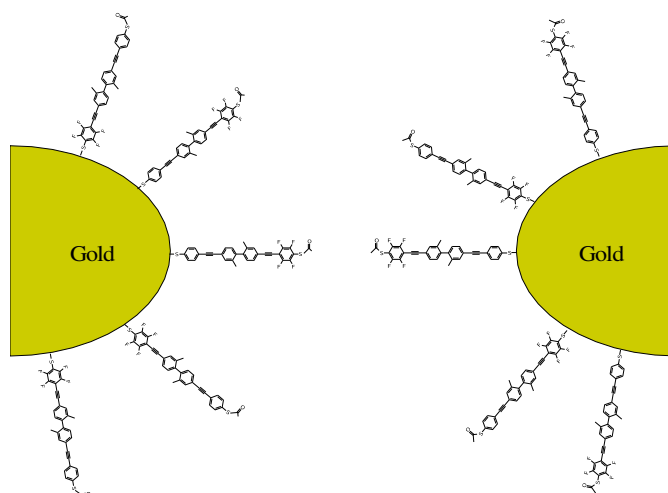


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der mit Molekülen beschichteten Elektroden. Das Molekül ist unter Abspaltung einer der beiden Acetylschutzgruppen eine kovalente Bindung mit dem Gold eingegangen, besitzt jedoch noch die zweite Schutzgruppe.

vollständig verdunstet ist, wird die Anlage verschlossen und evakuiert.

3.4.3.4 Aufnahme von I-V-Kennlinien

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Transportstrommessungen wurden bei einem Druck unterhalb von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar durchgeführt. Um einen Metall-Molekül-Metall-Kontakt herzustellen, legt man eine Spannung zwischen den geöffneten, mit Molekülen beschichteten Elektroden an und reduziert langsam deren Abstand. Dabei beobachtet man, dass ab einem gewissen Abstand der Elektroden der Strom erst langsam, dann immer rapider ansteigt, bis er schließlich sprunghaft einen bestimmten Wert einnimmt und diesen Wert auch bei einer Änderung des Abstands um einige Ångström behält. Dieses Einrastverhalten auf diskrete Leitwerte ist nur zu beobachten, wenn die Probe vorher mit Molekülen beschichtet wurde. Die Zunahme des Stromes bis zum Leitwertplateau ist grob exponentiell abhängig vom eingestellten Abstand, was darauf schließen lässt, dass man sich hier im Tunnelregime befindet. Wir nehmen daher folgendes an: kommt ein einseitig kontaktiertes Molekül in die Nähe der Gegenelektrode, so spaltet es seine zweite Acetylschutzgruppe ab und geht eine kovalente Bindung mit dem Gold der Gegenelektrode ein. Es bildet so einen Metall-Molekül-Metall-Kontakt, dessen Leitwert nur noch schwach vom Abstand der Elektroden abhängt. Die angelegte Spannung sollte bei ca. 1,5 V liegen, da die verwendeten Moleküle typischerweise ein ausgeprägtes Blockadeverhalten in der Strom-Spannungs-Charakteristik bei kleinen Spannungen zeigen.

Nun nimmt man schrittweise Strom-Spannungs-Kennlinien auf, indem man nacheinander eine jeweils konstante Spannung einstellt und den dabei fließenden Strom misst. Das Spannungsintervall wurde von -1,5 V bis +1,5 V gewählt und

die Schrittweite betrug zwischen 10 mV bis 40 mV. Die Integrationszeit für die Messung eines einzelnen Punktes der Strom-Spannungs-Kennlinie lag typischerweise bei 50 μ s. Bei Messungen oberhalb von 1,5 V treten Instabilitäten auf, die schließlich zur Zerstörung des Metall-Molekül-Metall-Kontakts führen.

3.4.3.5 Abkühlen zu tiefen Temperaturen

Es hat sich schon bei früheren Experimenten als vorteilhaft erwiesen, die Transportstrommessungen an organischen Molekülen bei tiefen Temperaturen durchzuführen [30]. Die Datenqualität nimmt bei Tieftemperaturmessungen gegenüber Raumtemperaturmessungen deutlich zu, Fluktuationen in der Strom-Spannungscharakteristik werden reduziert. Zur Durchführung von Tieftemperaturexperimenten wurde die Biegevorrichtung in einen Helium-Durchflusskryostat eingebaut, der es ermöglicht, die Probe bis auf etwa 30 K abzukühlen, was mithilfe eines auf die Probe aufgeklebten Si-Thermofühlers überprüft wurde. Es hat sich gezeigt, dass keine tieferen Temperaturen erreicht werden können, was auf die nicht optimierte thermische Ankopplung der Probe an den Kühlkopf des Kryostaten zurückzuführen ist. Die Leitwertmessungen bei tiefen Temperaturen stellen besondere Anforderungen an die Vakuumapparatur. Da vermieden werden muss, dass sich Adsorbate auf der Probe abscheiden wenn die Anlage abgekühlt wird, fanden alle Tieftemperaturmessungen erst nach sorgfältigem Evakuieren auf einem Druck unterhalb von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar statt.

Das Abkühlen der Anlage erfolgt durch Einströmen von flüssigem Helium über einen Heber aus der Vorratskanne und Abpumpen auf der Ausgangsseite des Kryostaten von nunmehr gasförmigem Helium. Das Einstellen der gewünschten Temperatur (Temperaturbereich: 30 K - 300 K) wird einerseits durch Steuerung der He-Durchflussmenge bzw. Kühlleistung über ein ausgangsseitiges, einstellbares Ventil, andererseits über ein Heizelement, welches auf einen Silizium-Thermofühler im Kühlkopf geregelt wird, erreicht.

Wie schon erwähnt, ist es für die Durchführung dieser Experimente von größter Wichtigkeit, dass die zu charakterisierenden Moleküle beidseitig mit ihren Thiol-Endgruppen an die jeweilige Elektrode angebunden sind. Die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien bei tiefen Temperaturen kann daher prinzipiell auf unterschiedliche Arten geschehen:

1. Man kann mit Molekülen beschichtete, geöffnete Elektroden abkühlen und bei tiefen Temperaturen durch Reduktion des Abstands den Kontakt schließen. Dabei stellt sich jedoch folgendes Problem: das zur Bildung der kovalenten Bindung zwischen Schwefel und Gold der Elektrode notwendige Abspalten der Acetylschutzgruppe besitzt eine Aktivierungsenergie, die bei tiefen Temperaturen evtl. nicht zur Verfügung steht. Weiterhin erfolgt der Abtransport der Reaktionsprodukte durch Diffusion bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam. Daher ist die beidseitige Anbindung des Moleküls an die Elektroden nicht sehr wahrscheinlich.
2. Proben, bei denen schon bei Raumtemperatur ein stabiler Metall-Molekül-Metall-Kontakt hergestellt wurde, werden unter Beibehaltung dieses Kon-

taktes zu tiefen Temperaturen abgekühlt. Dies ist aber experimentell sehr schwierig zu realisieren, da sich der Elektrodenabstand aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen stark ändert.

3. Die von uns verwendete Methode, die im wesentlichen eine Kombination der beiden obigen ist, vermeidet diese Schwierigkeiten: Zuerst stellt man bei Raumtemperatur einen Kontakt her und nimmt einige Strom-Spannungscharakteristiken auf, um sicherzustellen, dass sich ein Molekül zwischen den Elektroden befindet. Sodann verringert man den Abstand der Elektroden bis der Leitwert deutlich ansteigt, was auf das Zuschalten weiterer Moleküle hindeutet und öffnet den Kontakt wieder. Man nimmt aufgrund einer Abschätzung der entsprechenden Bindungsenergien an, dass die Bindung eines Oberflächengoldatoms an seine benachbarten Goldatome deutlich schwächer ist als alle Bindungen innerhalb des Moleküls sowie der Bindung des Schwefel an das Gold. Dies wird auch durch molekular-dynamische Simulationen bestätigt [76]. Dies rechtfertigt die Annahme, dass beim Öffnen des Kontakts ein beidseitig angebundenes Molekül ein oder mehrere Goldatome aus der Gegenelektrode zieht. Diese Situation ist in Abbildung 3.11 schematisch zu sehen. Die so präparierte Probe kann nun abgekühlt werden. Der Kontakt kann jetzt bei tiefen Temperaturen problemlos geschlossen werden, da nun keine Aktivierungsenergie für die Bildung eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes bei tiefen Temperaturen überwunden werden muss. Auf diese Weise können Transportstrommessungen an organischen Molekülen bei tiefen Temperaturen mittels mechanisch kontrollierten Bruchkontakten durchgeführt werden.

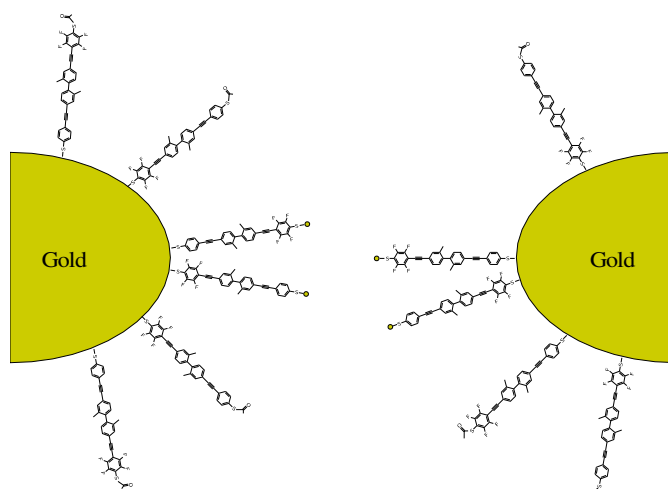


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der mit Molekülen beschichteten Elektroden nach Herstellung eines Metall-Molekül-Metall-Kontakt und nachfolgendem Öffnen desselben. Einige Moleküle besitzen anstatt ihrer Acetylschutzgruppe ein oder mehrere Goldatome, die kovalent angebunden sind.

3.4.4 Zusammenfassung der Parameter

Herstellung des Substrats

| Prozessschritt | Prozessparameter | | |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Zurechtschneiden des Wafers | Durchmesser: 70 mm | Politur: 1/4 μm | |
| Ausbacken | Temperatur: 160 °C | Dauer: 30 min | Umgebung: Luft |
| Beschichten | Lack: Polyimid | Drehzahl: 3000 U/min | Dauer: 90 s |
| | Schichtdicke: ca. 6 μm | | |
| Ausbacken | Temperatur: 400 °C | Dauer: 30 min | Umgebung: Vakuum |

Tabelle 2.1 Prozessparameter bei der Herstellung des Substrats

Lithografie

| Prozessschritt | Prozessparameter | | |
|----------------|---|-----------------------------------|-------------------|
| Beschichten | Lack: PMMA 200K | Drehzahl: 5000 U/min | Dauer: 90 s |
| | Schichtdicke: 500 nm | | |
| Ausbacken | Temperatur: 160 °C | Dauer: 30 min | Umgebung: Luft |
| Beschichten | Lack: PMMA 950K | Drehzahl: 5000 U/min | Dauer: 90 s |
| | Schichtdicke: 500 nm | | |
| Ausbacken | Temperatur: 160 °C | Dauer: 30 min | Umgebung: Luft |
| Chip abtrennen | Länge: 15 mm | Breite: 7.5 mm | |
| Belichten | Dosis: 170 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ | Beschleunigungsspannung: 10 kV | |
| Entwicklung | Lösungsmittel: 2-Propanol/MIBK 3:1 | Dauer: 7 s | |

Tabelle 2.1 Prozessparameter bei der Lithografie

Herstellung der Goldstruktur

| Prozessschritt | Prozessparameter | |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Beschichten | Material: Gold | Dicke: 70 nm |
| Lift-Off | Lösungsmittel: Aceton | |
| Reaktives Ionenätzen | Gasgemisch: 80% O_2 , 20% SF_6 | Druck: 120 mTorr Dauer: 6 min |
| | Leistung: 50 W | |

Tabelle 2.1 Prozessparameter bei der Herstellung der Goldstruktur

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

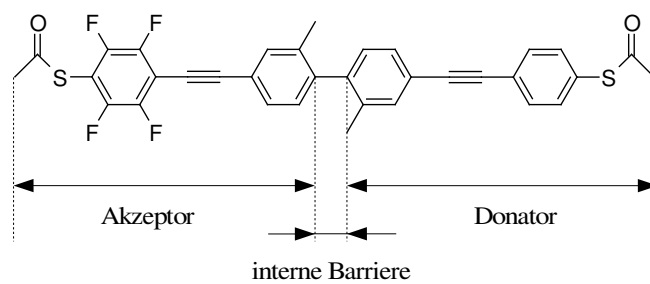
In diesem Kapitel werden die Messdaten vorgestellt und diskutiert. Die Diskussion erfolgt unter folgenden Annahmen, die wir am Ende des Kapitels nochmal kritisch hinterfragen werden:

- Wir kontaktieren mit dieser Methode Moleküle, d.h. wir messen Stromtransport durch Moleküle.
- Wir messen Stromtransport durch einzelne oder sehr wenige Moleküle.
- Es handelt sich bei den beobachteten Transporteigenschaften um ein rein elektronisches Phänomen, auf der Basis einer festen räumlichen Struktur.

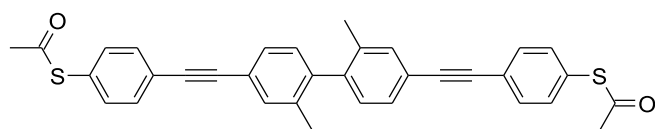
Die Strukturformeln der verwendeten Moleküle sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Das asymmetrische Molekül 3 wurde, wie schon erwähnt, synthetisiert, um ein dem Aviram-Ratner-Mechanismus entsprechendes System experimentell zu untersuchen. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen, besteht das Diodenmolekül 3 aus zwei Untereinheiten: Die linke Seite zeigt zwei acetylenverbrückte Benzolringe, von denen der äußere mit vier Fluoratomen versehen ist. Rechts im Bild ist die zweite Untereinheit zu sehen, die ebenfalls aus zwei acetylenverbrückten Benzolringen besteht, die allerdings beide unfluoriert sind.

Die Acetylenverbindungsgruppen zwischen den beiden Benzolringen gewährleisten durch ihren π -Charakter einerseits, dass das π -Elektronensystem über beide Benzolringe delokalisiert ist, andererseits sorgen sie für eine hohe mechanische Steifigkeit der Untereinheit. Elektrochemische Untersuchungen an in THF gelösten Molekülen, die im wesentlichen aus acetylenverbrückten Benzolringen bestehen, haben gezeigt, dass die Elektronen des π -Elektronensystems über das gesamte Molekül delokalisiert sind und somit ein konjugiertes System bilden [77, 78, 79]. Weiterhin lassen frühere Experimente darauf schließen, dass die Konjugation auch bei kovalenter Anbindung an Gold über die Thiolendgruppen außerhalb der Lösung erhalten bleibt [30]. Es konnte dabei gezeigt werden, dass der Leitwert bei Transportstrommessungen um mehrere Größenordnungen sinkt, wenn die Konjugation gezielt im Design des Moleküls unterbrochen wird.

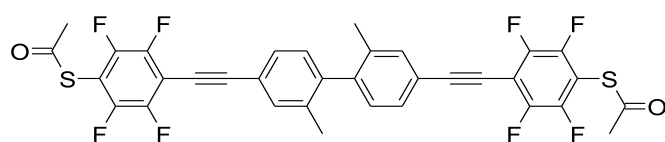
Das Diodenmolekül 3 besteht also aus zwei konjugierten Teilen, die mit einer Einfachbindung verbunden sind. Die Methylgruppen, mit denen die jeweils



(a) "Diodenmolekül" 3



(b) Vergleichsmolekül 1 ohne Fluorierung



(c) Vergleichsmolekül 2 mit beidseitiger Fluorierung der Untereinheiten

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Moleküle.

mittleren Benzolringe der Untereinheiten versehen sind, stellen sicher, dass die beiden Teile des Moleküls gegeneinander verkippt sind (sterische Hemmung). Die Kristallstrukturen der Moleküle (siehe Anhang A) und quantenchemische Rechnungen, die von M. Köntopp und F. Evers (INT) durchgeführt wurden (siehe auch Abschnitt 4.2), zeigen, dass der Winkel zwischen den beiden Untereinheiten bei etwa 80° liegt. Diese Verkipfung ist von zentraler Bedeutung beim Design dieses Moleküls: durch die Verkipfung verringert sich aufgrund der räumlichen Struktur der π -Orbitale der Überlapp zwischen den beiden Teilen des Moleküls. Dadurch erhält man zwei nur schwach miteinander koppelnde π -Systeme. Diese Verkipfung wirkt also wie eine interne Barriere.

Durch die hohe Elektronegativität des Fluors wird das Elektronensystem der linken Untereinheit energetisch gegenüber dem der rechten Untereinheit abgesenkt. Es wirkt also als Elektronenakzeptor. Demzufolge kann man dem rechten System einen Donatorcharakter zuweisen. Man erhält auf diese Weise ein Molekül, welches den von Aviram-Ratner vorgeschlagenen ähnelt und von dem wir diodenartige Strom-Spannungs-Charakteristiken erwarten.

Um sicherzustellen, dass eventuell auftretende Asymmetrien in der Strom-Spannungs-Charakteristik in den Symmetrieeigenschaften des Moleküls begründet liegen, wurden parallel zum Diodenmolekül symmetrische Vergleichsmoleküle synthetisiert. Auch diese beiden Vergleichsmoleküle sind in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt (b und c). Das erste Vergleichsmolekül 1 (b) ist aus zwei unfluorierten Untereinheiten des Diodenmoleküls aufgebaut, die mit der gleichen sterisch gehemmten Einfachbindung verbunden wurden. Für das zweite Vergleichsmolekül (c) wurden beidseitig fluorierte Untereinheiten entsprechend zusammengesetzt. So ist es einerseits möglich, den Vergleich zwischen dem asymmetrischen Molekül 3 und den sehr ähnlich aufgebauten Vergleichsmolekülen, die wegen ihrer Symmetrie kein Aviram-Ratner-Verhalten zeigen sollten, zu ziehen. Andererseits sollte es auch möglich sein, durch Vergleich der Daten der beiden symmetrischen Moleküle den Einfluss des Fluors, den man vereinfacht als eine Art Dotierung betrachten kann, zu untersuchen. Man erwartet als Ergebnis dieser Dotierung eine energetische Absenkung des Elektronensystems, die in einem größeren Abstand des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) zum chemischen Potential der Elektroden resultiert. DFT-Rechnungen für Benzoldithiol mit und ohne Fluorierung haben diese Vermutung erhärtet (siehe Tabelle 4.1). Damit Stromtransport durch ein auf diese Weise abgesenktes Orbital stattfinden kann, bedarf es einer höheren Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und man erwartet daher, dass der Stromfluss erst bei höheren Spannungen einsetzt.

4.1 Leitwertmessungen

In diesem Abschnitt soll nun auf die Ergebnisse der Transportstrommessungen eingegangen werden. Zuerst werden die Daten, des unfluorierten symmetrischen Molekül 1 gezeigt, danach die Messergebnisse des beidseitig fluorierten symmetrischen Moleküls 2 besprochen und schließlich die des Diodenmoleküls 3. Die hier vorgestellten Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden alle auf dieselbe Art und

| Energieniveaus Benzoldithiol [eV] | Energieniveaus Benzoldithiol mit Fluorierung [eV] |
|-----------------------------------|---|
| -2,050 (LUMO+1) | -2,509 (LUMO+1) |
| -4,972 (LUMO) | -5,406 (LUMO) |
| -5,561 (HOMO) | -6,091 (HOMO) |
| -5,705 (HOMO-1) | -6,160 (HOMO-1) |

Tabelle 4.1: DFT-Rechnungen zum Vergleich von Benzoldithiol mit und ohne Fluorierung. M. Köntopp und F. Evers (INT).

Weise aufgenommen (vgl. Abschnitt 3.4): Die Proben, die sowohl eine Hysterese zwischen Öffnen und Schließen des Kontakts als auch eine Quantisierung des Leitwerts beim Konditionieren zeigten, wurden mit Molekülen beschichtet.

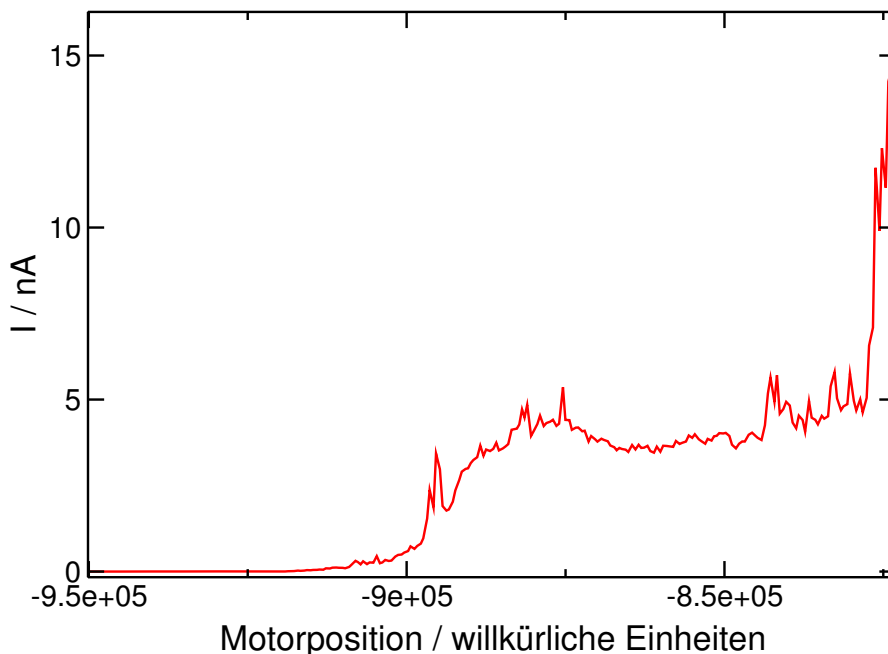


Abbildung 4.2: Einrastverhalten

Die so präparierten Elektroden wurden nach sorgfältigem Evakuieren der Apparatur mit angelegter Spannung angenähert. Der dabei fließende Strom wurde gemessen, um das schon erwähnte Einrastverhalten zu beobachten. Ein Beispiel für dieses Einrastverhalten ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Man kann sehr schön erkennen, wie der Strom bei Unterschreitung eines gewissen Abstands der Elektroden anfängt, näherungsweise exponentiell mit abnehmendem Abstand bis zu einem Wert von etwa 4 nA (in diesem Beispiel) anzuwachsen. Dieser Wert ist dann innerhalb einiger Ångstrom praktisch unabhängig vom Abstand, bis der Strom dann wiederum sehr stark ansteigt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass das Einrastverhalten auf diskrete Leitwerte nur bei Proben auftrat, die zuvor mit Molekülen

behandelt wurden. Dies ist für uns ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich ein stabiler Metall-Molekül-Metall-Kontakt gebildet hat und nur einzelne oder sehr wenige Moleküle an diesem beteiligt sind [29, 80, 81]. Den weiteren Anstieg nach dem Leitwertplateau interpretieren wir als Beitrag weiterer Moleküle oder das Einsetzen von direktem Tunneln zwischen den Elektroden. Aufgrund der Bedeutung, die wir dem Einrastverhalten beimessen, wurden alle in dieser Arbeit gezeigten Transportstrommessungen unmittelbar nach einem solchen Einrasten auf dem nachfolgenden Leitwertplateau durchgeführt.

4.1.1 Transportstrommessungen am unfluorierten Molekül 1

Zuerst werden nun die Daten des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1 dargestellt, da es von seiner Strukturformel das einfachste der drei untersuchten Moleküle ist. Zur Erinnerung ist dieses Molekül noch einmal schematisch in Abbildung 4.3 zu sehen.

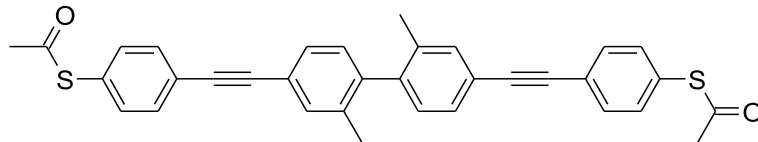


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1

Eine mit diesem Molekül bei Raumtemperatur aufgenommene Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Die Strom-Spannungs-Kennlinie $I(U)$ ist rot dargestellt, während der differentielle Leitwert $\frac{dI}{dU}(U)$, also die (numerische) Ableitung des Stroms nach der Spannung, in blau gezeigt ist. Beide Datensätze sind über der angelegten Spannung aufgetragen. Es handelt sich dabei um jeweils 30 in direkter Folge aufgenommene Charakteristiken. Die Kennlinien sind offensichtlich nichtlinear. Der fließende Strom steigt mit zunehmender angelegter Spannung überproportional stark an und nimmt bei einer Spannung von 1,5 Volt einen Wert von etwa 10 nA an. Die Kurven sind in grober Näherung symmetrisch bezüglich Umkehrung der Spannung, wie man es bei einem symmetrischen Molekül bei symmetrischer Ankopplung an die Elektroden auch erwarten würde. Es sind keine detaillierten Strukturen zu beobachten und die Kurven sind stark verrundet. Deutlich sind die auftretenden Fluktuationen trotz der durchgeführten Mittelung zu erkennen. Auf das Rauschverhalten dieser Metall-Molekül-Metall-Kontakte (z. B. Rauschamplitude, Frequenzabhängigkeit) wird in Abschnitt 4.3 etwas näher eingegangen.

Kennlinien dieser Art kann man über mehrere Minuten (in diesem Fall etwa 10 Min.) reproduzierbar aufnehmen, bevor sich die Kennlinien in der Form oder der Größe des Absolutstroms spontan verändern. Diese Veränderung kann kontinuierlich oder sprunghaft vonstatten gehen. Es hat sich gezeigt, dass man der

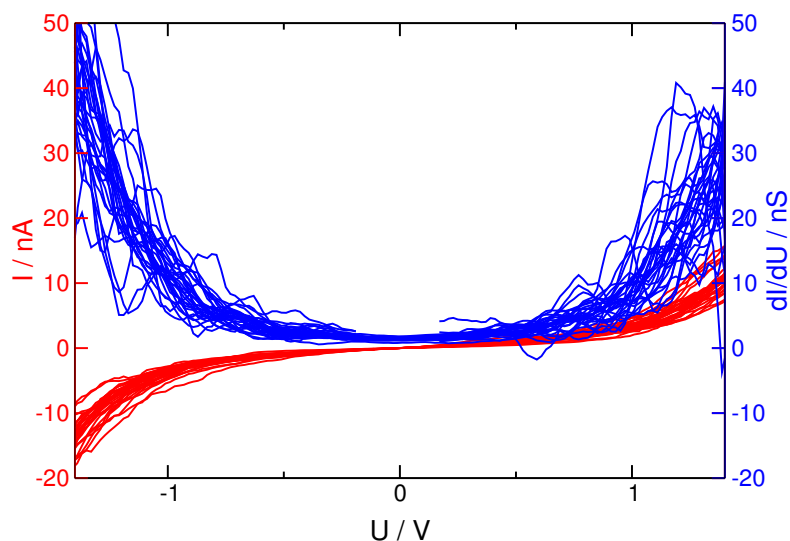


Abbildung 4.4: Transportstrommessungen am unfluorierten symmetrischen Molekül 1, aufgenommen bei Raumtemperatur. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung des Stroms nach der Spannung). Dargestellt sind 30 in direkter Folge aufgenommene, gemittelte Kurven (5-Punkt gleitender Mittelwert).

kontinuierlichen Veränderung der Kennlinien während der Messung durch vorsichtiges Auseinanderziehen der Elektroden entgegenwirken kann. Dies gibt Anlass zur Annahme, dass diese Veränderungen durch Goldatome an den Elektrodenoberflächen verursacht werden, welche aufgrund des enormen elektrischen Feldes ($\sim 5 \cdot 10^8 \text{ V/m}$) in die Kontaktregion gezogen werden. Es zeigt sich beispielsweise, dass unbeschichtete Elektroden mit ähnlichen Leitwerten, bei Anlegen einer solch hohen Spannung innerhalb kurzer Zeit „zusammenwachsen“ und ihren Leitwert stark – bis hin zu einem metallischen Kontakt – erhöhen. Das Auftreten stabiler IV's bei solch hohen Stromdichten und elektrischen Feldern ist für uns ein weiterer Hinweis, dass wir Leitwertmessungen an Molekülen durchführen und konnte niemals an unbeschichteten oder nur mit Lösungsmittel gespülten Proben beobachtet werden.

Sprungartige Veränderungen der Kurvenform sind mutmaßlich auf Änderung der Ankopplung des Moleküls an die Elektroden zurückzuführen. So können die Thiolendgruppen des Moleküls auf verschiedene Weise an das Gold der Elektroden anbinden. Es ist bekannt, dass der Schwefel nicht nur mit einem Goldatom, sondern auch mit zwei oder drei Goldatomen eine kovalente Bindung eingehen kann [82, 83]. Diese unterschiedlichen Bindungstypen, die energetisch sehr nahe beieinander liegen und nur geringe Aktivierungsbarrieren aufweisen und daher bei Raumtemperatur sehr einfach ineinander übergehen können, bewirken, dass die Molekülorbitale auf unterschiedliche Weise an das Elektronensystem des Goldes ankoppeln können. Daraus resultiert eine veränderte Transparenz der einzelnen Molekülorbitale. Die auftretenden leichten Asymmetrien in den Strom-Spannungs-Charakteristiken

der symmetrischen Moleküle lassen sich in diesem Zusammenhang – zumindest qualitativ – ebenfalls zwanglos erklären, wenn man unterschiedliche Bindungen an den beiden Molekül-Elektroden-Kontakte annimmt. So wurden schon in früheren Arbeiten zum Teil asymmetrische Strom-Spannungs-Kennlinien an symmetrischen Molekülen beobachtet, deren Ursache auch in einer asymmetrischen Ankopplung an die Elektroden vermutet wurden [28, 30, 84].

Fluktuationen, die auf einer Veränderung der Bindungskonfigurationen basieren, sollten bei tiefen Temperaturen deutlich reduziert sein. Auch thermisch bedingte, spontane Umordnungen der sehr duktilen Goldoberfläche, die in der Nähe des Kontaktes ebenfalls zu Fluktuationen beitragen können, sollten bei tiefen Temperaturen weit weniger häufig vorkommen [85, 86]. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen überwiegend bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

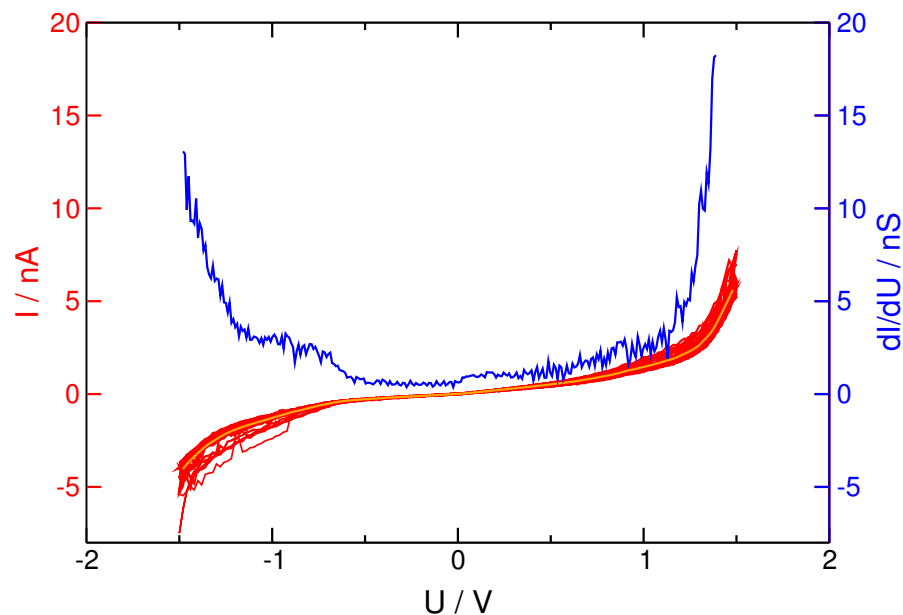


Abbildung 4.5: Transportstrommessungen am unfluorierten symmetrischen Molekül 1, aufgenommen bei ca. 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung).

In Abbildung 4.5 sind Strom-Spannungs-Charakteristiken derselben Probe wie in Abbildung 4.4 gezeigt, die bei einer Temperatur von etwa 30 K aufgenommen wurden, und nicht bei Raumtemperatur wie in Bild 4.4. In dieser wie auch in den nachfolgenden Abbildungen wird folgende Farbkodierung verwendet: In Rot sind die ungeglätteten Strom-Spannungs-Kennlinien zu sehen, in Orange die Mittelung über alle dargestellten Kurven und in Blau ist die numerische Ableitung $\frac{dI}{dU}(U)$ der orangefarbenen Kurve gezeigt. Die Kurven sind näherungsweise symmetrisch und in der Form den bei Raumtemperatur aufgenommenen sehr ähnlich. Die Absolutstromstärke ist unwesentlich reduziert auf ~ 7 nA bei 1,5 Volt gegenüber ~ 10 nA bei Raumtemperatur. Im Unterschied zu den vorher gezeigten Kurven ist

nun bei dieser Kurvenschar auf der rechten Seite der höhere Leitwert zu finden. Das Einnehmen einer anderen Konfiguration ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da in der Zwischenzeit der Kontakt, wie in Abschnitt 3.4.3.5 beschrieben, beim Abkühlen geöffnet wurde. Die Fluktuationen in den Kennlinien sind, obwohl noch deutlich zu erkennen, stark reduziert.

Abbildung 4.6 zeigt zwei weitere Messkurven des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1. Hierbei handelt es sich wiederum um ungemittelte Strom-Spannungskennlinien, aufgenommen bei einer Temperatur von ungefähr 30 K. In Teilabbildung 4.6 a) zeigt sich die Symmetrie des Moleküls am deutlichsten. Die Kennlinien sind wiederum stark verrundet, ohne ausgeprägte Unterdrückung des Stromes bei kleinen Spannungen. Die Stromstärke bei 1,5 Volt ist hier etwas kleiner als in den vorigen Beispielen, sie liegt bei etwa 3 nA.

In Abbildung 4.6 b) ist ein weiterer Kennlinientyp zu sehen. Die Absolutstromstärke beträgt wie in den ersten beiden Datensätzen etwa 7 nA bei 1,5 Volt. Auch diese Strom-Spannungs-Charakteristiken sind nicht perfekt symmetrisch. Auffallend ist bei diesen Daten die ausgeprägte Unterdrückung des Stromes bei kleinen Spannungen. Ob Einzelladungseffekte wie Coulombblockade im Transportverhalten von Metall-Molekül-Metall-Kontakten eine Rolle spielen ist unklar. Die Größe der Coulombenergie $E_C = e^2/2C$ entspricht bei einem freien Molekül seiner Ionisationsenergie und liegt im Bereich von Elektronenvolt. Für ein kovalent an die Elektroden angebundenes Molekül ist die Situation aber ungleich komplizierter, da hier der unbekannte Einfluss der Elektroden und der Einfluss der unmittelbaren Umgebung des Moleküls (z. B. Moleküle in der Nachbarschaft, die eine Polarisierbarkeit aufweisen) auf die Gesamtkapazität berücksichtigt werden muss. Die Coulombenergie könnte dadurch deutlich reduziert werden und liegt daher etwa in der gleichen Größenordnung wie der mittlere Abstand der Molekülorbitale. Dass speziell bei diesem Molekül überwiegend Strom-Spannungs-Charakteristiken mit einem endlichen Leitwert bei „zero bias“ gemessen wurden, spricht gegen Coulombblockade als dominierenden Effekt. Prinzipiell lassen Transportstrommessungen dieser Art keine Rückschlüsse auf die Größe der Coulombenergie zu, da sie hier nicht die dominante Energieskala wie beispielsweise in metallischen Quantenpunkten ist. Der Energieabstand der elektronischen Niveaus des ungeladenen Moleküls ist vergleichbar den Energien, die aus einer Änderung des Ladungszustands resultieren. Diese Kurven sind weniger stark verrundet als in den vorigen Beispielen, und es sind stufenartige Strukturen in den I-V-Kennlinien zu erkennen, die sich in Peaks im differentiellen Leitwert äußern. Die Entstehung dieser Peaks im differentiellen Leitwert kann man mit einem stark vereinfachten Transportmodell leicht verstehen.¹ Es erklärt auch den bei kleinen Spannungen unterdrückten Stromfluss. Man betrachtet hierzu folgendes Bild: Die Elektroden rechts und links werden durch ihre elektro-chemischen Potentiale (μ_r bzw. μ_l) repräsentiert, welche ohne angelegte Spannung auf gleicher Höhe liegen (Abbildung 4.7 a)). Das Molekül wird durch die energetische Lage seiner Orbitale charakterisiert, die sich durch die Ankopplung Γ an die Elektroden verschieben werden bis das HOMO etwas unterhalb der elektro-chemischen Potentiale der Elektroden zu liegen kommt. Das LUMO

¹vgl. hierzu auch Abschnitt 2.1.

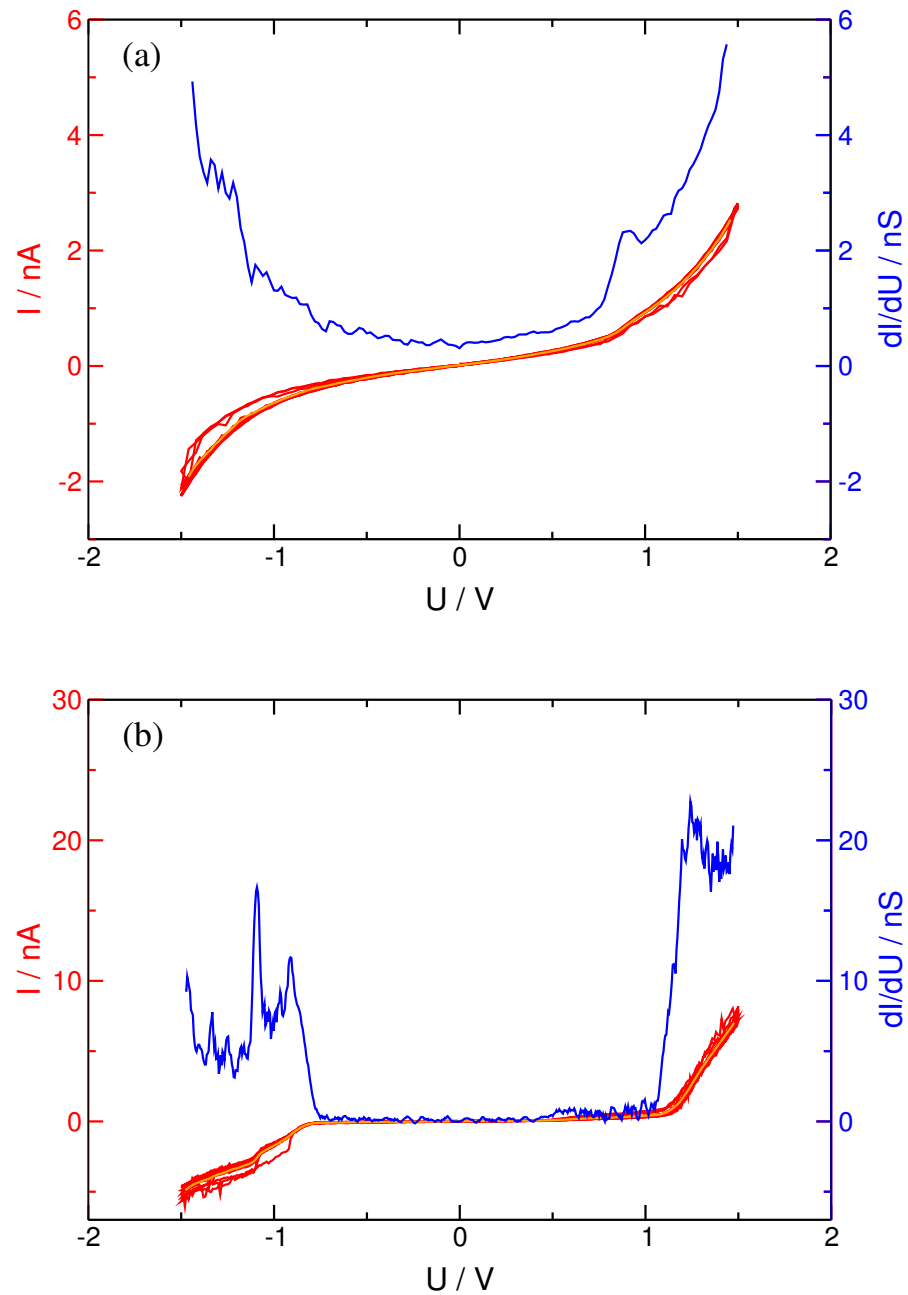


Abbildung 4.6: Transportstrommessungen am unfluorierten symmetrischen Molekül 1, aufgenommen bei $T \approx 30$ K (zwei unterschiedliche Proben). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung).

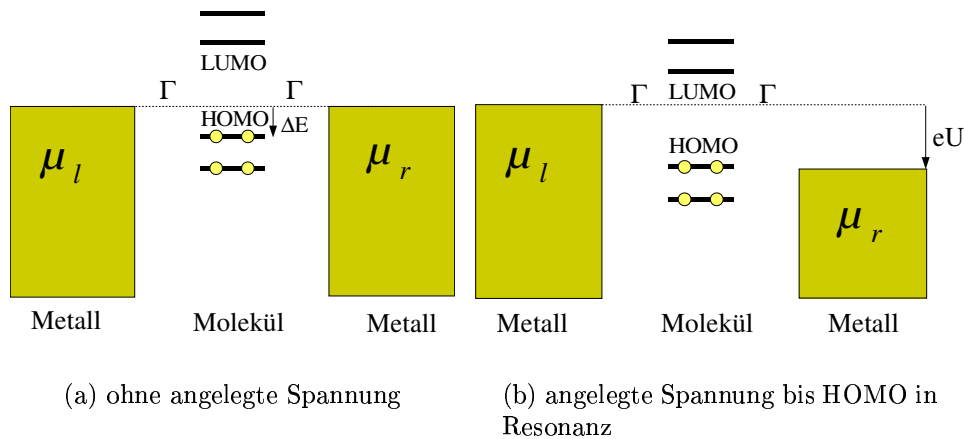


Abbildung 4.7: Vereinfachtes Transportschema ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen. Links: ohne angelegte Spannung, elektro-chemische Potentiale der Elektroden sind auf gleicher Höhe. Rechts: angelegte Spannung U , dadurch Verschiebung von μ_r gegenüber μ_l , Stromfluss setzt ein, wenn sich ein Molekülorbital zwischen μ_r und μ_l befindet.

liegt - in unserem Fall mit einem größeren Abstand als das HOMO - oberhalb von μ_r und μ_l [87, 88, 94]. Das Anlegen einer Spannung entspricht einer Verschiebung von μ_r gegenüber μ_l . Im Falle einer symmetrischen Ankopplung des Moleküls an die Elektroden verschieben sich die elektro-chemischen Potentiale μ_r und μ_l jeweils um den halben Betrag der angelegten Spannung nach unten bzw. oben. Stromfluss setzt in diesem Modell erst ein, wenn sich eines der Molekülorbitale im Fenster zwischen μ_r und μ_l befindet, d. h. wie in Abbildung 4.7 b) das HOMO in Resonanz mit μ_r ist. Dies äußert sich in einer Stufe in der Strom-Spannungs-Charakteristik. Eine weitere Erhöhung der angelegten Spannung führt erst dann zu einer Erhöhung des fließenden Stroms, wenn ein weiteres Molekülorbital in das Spannungsfenster zwischen μ_r und μ_l eintritt. Dies führt zu einer Strom-Spannungs-Kennlinie, die aus einer Überlagerung von verschiedenen Stufenfunktionen besteht. Der differenzielle Leitwert ist in diesem einfachen Transportmodell eine Abbildung der „Zustandsdichte“, bzw. der Orbitalstruktur des Moleküls.

Zusammenfassend lässt sich über die Daten des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1 folgendes sagen: Die Strom-Spannungs-Kennlinien bei Raumtemperatur sind weitgehend symmetrisch, allerdings mit drastischen Fluktuationen behaftet und strukturlos. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Absolutstromstärke nur unwesentlich ab, die Fluktuationen jedoch deutlich. Durch die verbesserte Datenqualität treten bei tiefen Temperaturen schon geringfügige Asymmetrien (z. B. in der Lage der Stufen) deutlich zutage. Bei tiefen Temperaturen wurden teils strukturlose Kennlinien (ca. 75%), teils stufenartige Kennlinien mit ausgeprägter Unterdrückung bei „zero bias“ gemessen (ca. 25%). Vor einer genaueren Betrachtung sollen zuerst noch die Daten der beiden weiteren Moleküle vorgestellt werden.

4.1.2 Transportstrommessungen am fluorierten Molekül 2

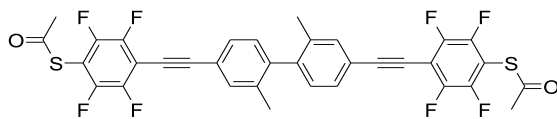


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des fluorierten symmetrischen Moleküls 2.

Im Folgenden soll nun auf die Strom-Spannungs-Charakteristiken des beidseitig fluorierten symmetrischen Moleküls 2 eingegangen werden. Die Fragestellungen lauten hier: Sind die Strom-Spannungs-Kennlinien symmetrisch? Erkennt man einen „Dotierungseffekt“ als Einfluss des Fluors?

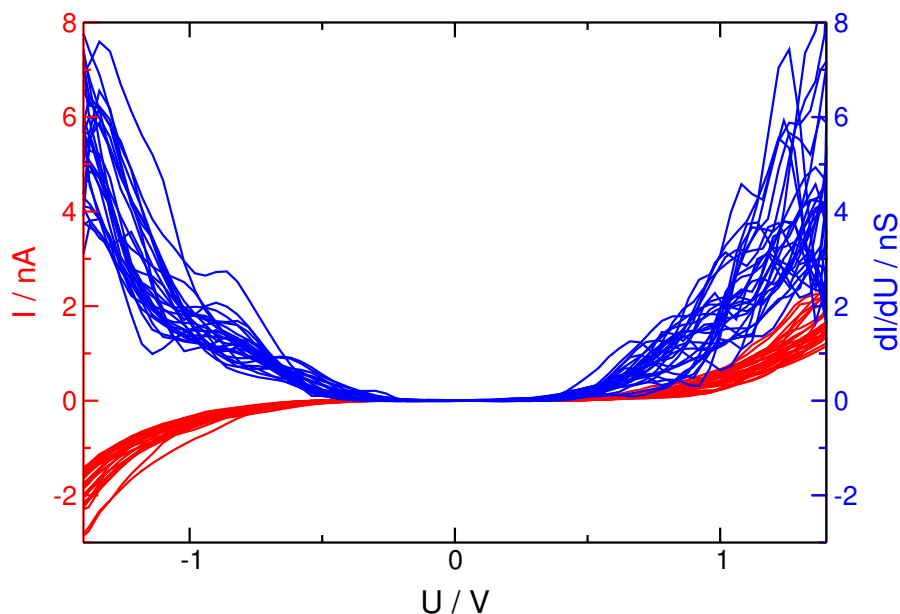


Abbildung 4.9: Transportstrommessungen am fluorierten symmetrischen Molekül 2, aufgenommen bei Raumtemperatur. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien (5-Punkt gleitender Mittelwert). Blau: differentieller Leitwert.

Das beidseitig fluorierte symmetrische Molekül 2 ist in Bild 4.8 schematisch gezeigt. Wie schon erwähnt besteht der Unterschied zum vorigen Molekül 1 in der Fluorierung der äußeren Benzolringe. In Abbildung 4.9 sind Strom-Spannungs-Kennlinien dieses Moleküls bei Raumtemperatur dargestellt. Es handelt sich um 28 Kurven, die in direkter Folge innerhalb von etwa 10 Minuten aufgenommen wurden. Die Kennlinien sind weitgehend symmetrisch mit einer Absolutstromstärke von 2-3 nA bei 1,5 Volt. Es wurden aber auch Strom-Spannungs-Charakteristiken aufgenommen, die einen deutlich höheren Leitwert zeigten als die in diesem Beispiel. Bei einer angelegten Spannung von 1,5 Volt variierte der Absolutstrom durch

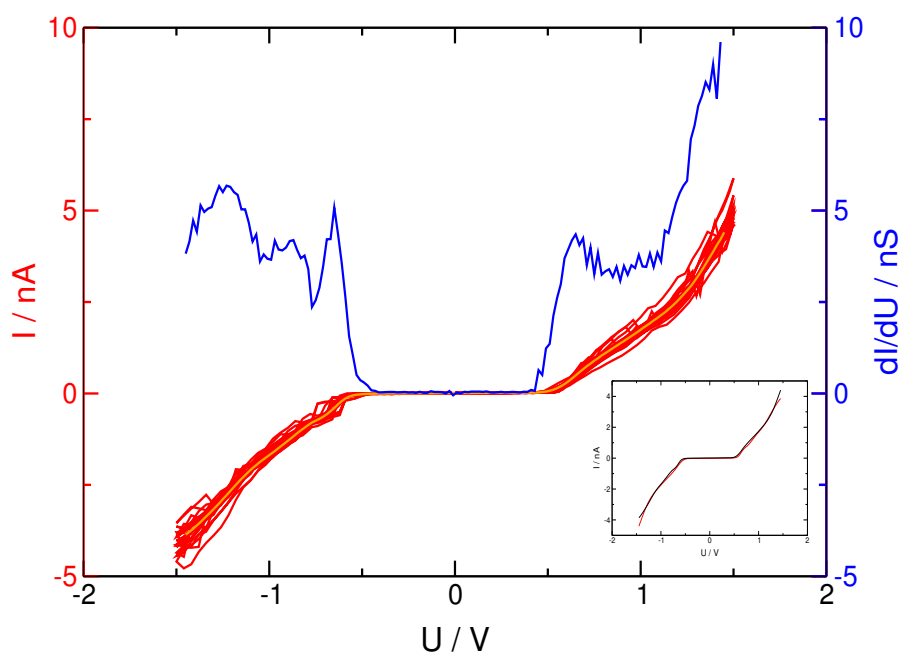


Abbildung 4.10: Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K. Orange: Mittelung über alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Differentiation der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). Im Inset ist eine der Kennlinien (schwarz) sowie die Punktspiegelung derselben (rot) am Ursprung aufgetragen.

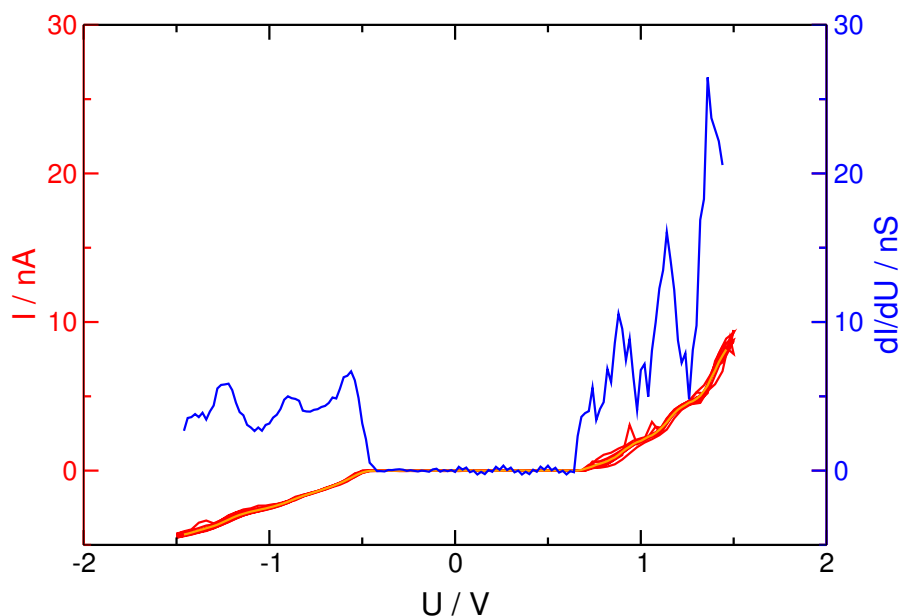


Abbildung 4.11: Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K. Orange: Mittelung über alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Differentiation der orangefarbenen Kurve nach der Spannung).

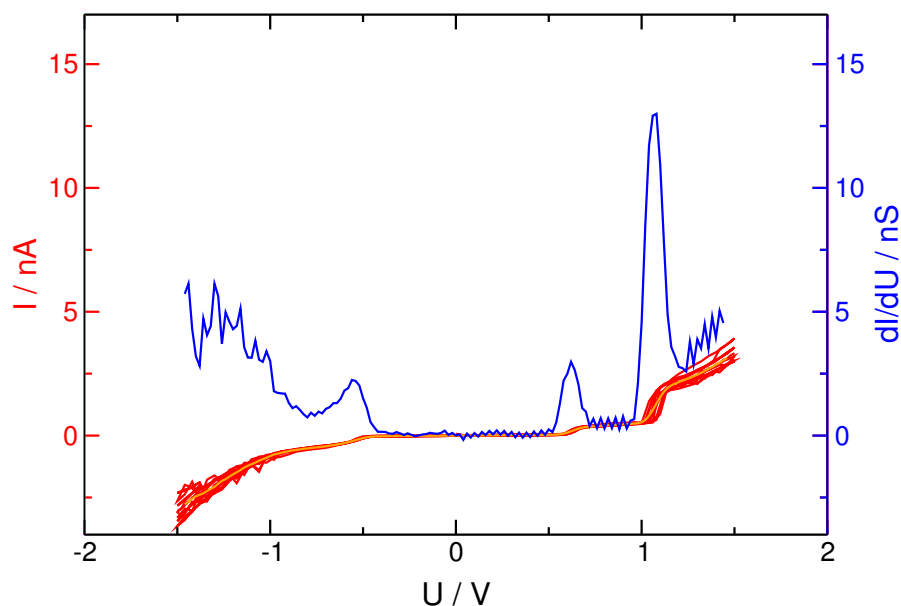


Abbildung 4.12: Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K. Orange: Mittelung über alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differenzieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung).

ein einzelnes Molekül typischerweise zwischen 4 und 8 nA. Auch hier treten bei Raumtemperatur starke Fluktuationen auf, und die Kennlinien sind stark ver-rundet.

Ergebnisse der Messungen bei einer Temperatur von etwa 30 K an derselben Probe sind in Bild 4.10 dargestellt. Die Absolutstromstärke liegt bei etwa 5 nA bei 1,5 Volt. In den Strom-Spannungs-Charakteristiken sind ausgeprägte stufenartige Strukturen zu erkennen, die man deutlich als Peaks im differentiellen Leitwert sieht. Die Probe zeigt eine deutliche Stromunterdrückung bei kleinen Spannungen, deren Ursache wohl in der Niveaustuktur der Moleküle zu suchen ist. Das bedeutet, dass es keinen relevanten, zum Strom beitragenden Mechanismus (bzw. Molekülorbital) in der Nähe der Fermienergie gibt. Stromtransport kann in diesem Fall nur durch direkte Tunnelprozesse oder Prozesse höherer Ordnung wie beispielsweise Ko-Tunneln erfolgen. Wie im Inset von Bild 4.10 zu sehen ist, sind die Strom-Spannungs-Kennlinien sehr symmetrisch. Dort ist die Strom-Spannungs-Charakteristik zusammen mit ihrer Punktspiegelung bzgl. des Ursprungs aufgetragen. Man sieht, dass die Kurven, wenn man von den Randbereichen absieht, fast exakt aufeinander liegen.

Die Daten einer weiteren Probe sind in Abbildung 4.11 aufgetragen. Auch hierbei handelt es sich um Tieftemperaturmessungen, und es sind ausgeprägte stufenartige Strukturen in den Kennlinien zu erkennen. Diese Kurven sehen denen in Bild 4.10 sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass die innersten Peaks im differentiellen Leitwert nicht wie in Bild 4.10 bei $\pm 0,65$ V liegen, sondern etwas asymmetrisch bei $-0,56$ V und bei $+0,74$ V. Da man eine Kontakt- oder Thermospannung

als mögliche Ursache für diese Verschiebung der Spannungsachse um 90 mV nach links ausschließen kann (Kontakt- oder Thermospannungen wären messbar), muss dieser Unterschied intrinsische Ursachen haben. Eine schlüssige Erklärung der unterschiedlichen Einsetzpunkte des Stromes ergibt sich wiederum aus obigem stark vereinfachten Transportmodell. Unter der Annahme, dass die Ankopplung an die rechte bzw. linke Elektrode leicht unterschiedlich ist, verschieben sich die elektrochemischen Potentiale μ_r und μ_l nun asymmetrisch bzgl. den Molekülorbitalen. Eine der wesentlichen Vereinfachungen dieses Modells ist das Ersetzen der Kopplungsstärken Γ_{rechts} und Γ_{links} , die für jedes einzelne Orbital unterschiedlich und energieabhängig sein können, durch entsprechende konstante Widerstände R_{rechts} und R_{links} . Der entsprechende Spannungsabfall ergibt sich dann aus dem resistiven Spannungsteiler zwischen R_{rechts} und R_{links} . Mit ΔE , dem energetischen Abstand des HOMO zum elektro-chemischem Potential im Gleichgewicht (μ_{GG}) findet man für die Einsetzspannungen des Stromes (vgl. Abschnitt 2.1.3, z.B. Gl. 2.2):

$$eU_1 = \Delta E * \frac{R_{rechts} + R_{links}}{R_{rechts}} \quad (4.1)$$

$$eU_2 = -\Delta E * \frac{R_{rechts} + R_{links}}{R_{links}} \quad (4.2)$$

Das Verhältnis der Widerstände lässt sich somit aus den Einsetzspannungen berechnen:

$$\frac{R_{links}}{R_{rechts}} = -\frac{U_1}{U_2} = 1,32 \quad (4.3)$$

Umgekehrt kann man nun den Abstand vom HOMO zu μ_{GG} ermitteln, beispielsweise aus 4.1:

$$\Delta E = eU_1 * \frac{R_{rechts}}{R_{rechts} + R_{links}} = 0,32 \text{ eV}$$

Dies ist in überraschend guter Übereinstimmung mit der Lage des HOMO, ermittelt aus den Daten in Bild 4.10, die sich aus $\Delta E = e * \frac{0,65 \text{ V}}{2}$ zu 0,325 eV ergibt, da hier offensichtlich eine symmetrische Ankopplung vorliegt². Um die Kurven als Ganzes miteinander zu vergleichen, kann man Kennlinien, bei denen mutmaßlich eine asymmetrische Ankopplung vorlag, im Rahmen dieses einfachen Modells auf den Fall der symmetrischen Ankopplung umrechnen. Dazu muss man den positiven und negativen Ast der Kurve unterschiedlich skalieren. Man muss also die Spannungsskala des linken Asts der Kurve mit dem Spannungsteilerverhältnis für die linke Seite multiplizieren und die Spannungsskala des rechten Asts mit dem Verhältnis für die rechte Seite (dies gilt nur unter der Annahme, dass die weiteren zum Transport beitragenden Orbitale unterhalb des HOMO liegen, da für Transport durch das LUMO wieder der gleiche Spannungsteiler gilt). Weiterhin muss

²Man sollte sich vor Augen halten, dass in einem realistischen Molekülkontakt eine Änderung des Kontakts eine Veränderung von ΔE mit sich bringt.

man beide Seiten noch durch $1/2$ teilen, da dies das Spannungsteilerverhältnis für den symmetrischen Fall ist.

$$U_{1, sym.} = U_1 * \frac{2 * R_{rechts}}{R_{rechts} + R_{links}} \quad (4.4)$$

$$U_{2, sym.} = U_2 * \frac{2 * R_{links}}{R_{rechts} + R_{links}} \quad (4.5)$$

Das Ergebnis dieser Umrechnung ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Darin sind außerdem noch die jeweils gemittelten Kurven aus Abbildung 4.10 und Abbildung 4.12 und deren numerische Ableitungen aufgetragen. Bei den Daten aus Abbildung 4.12 handelt es sich wiederum um Tieftemperaturmessungen. Die Kurven sind nicht perfekt symmetrisch, speziell der starke Anstieg des Stromes bei $U \approx +1\text{ V}$ ist bei $U \approx -1\text{ V}$ weit weniger stark ausgeprägt. Die beiden inneren Peaks bei $\sim \pm 0,6\text{ V}$ sind jedoch weitestgehend symmetrisch. Die Kurve wurde in Abbildung 4.13 spiegelbildlich dargestellt, da sie so besser auf die anderen Daten passt. In Bild 4.13 ist die starke Ähnlichkeit der Kurven untereinander gut zu erkennen. Es gibt unter den Kurven viele Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede. So ist die Lage des ersten Peak, also des Einsetzens des Stroms bei allen Kurven in guter Übereinstimmung. Der Peak bei etwa $+1\text{ V}$ ist bei der blauen und grünen Kurve (hier als Doppelpeak bzw. Doppelstufe in der Kennlinie gut zu erkennen) vorhanden, während er bei der roten Kurve unterdrückt ist. Der Peak bei etwa -1 V liegt bei der blauen und grünen Kurve recht gut übereinander, jedoch in der roten Kurve scheint er um etwa 150 mV nach außen verschoben zu sein. Den Anstieg des Stroms bei betragsmäßig großen Spannungen haben alle Kurven gemein. Die Tatsache, dass einzelne Peaks fehlen oder verschoben sind, während andere wieder gut aufeinander passen, könnte darauf hindeuten, dass die Ankopplung nicht unbedingt für alle Orbitale im Molekül gleich ist. Diese Situation, bei der für verschiedene Orbitale unterschiedliche Ankopplungen existieren, lässt sich mit diesem einfachen Modell nicht beschreiben. Bei der Interpretation der Daten beschränken wir uns daher auf die Lage des ersten Peaks.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ergibt sich aus den Daten in Bild 4.14. Darin ist ein Ausschnitt von Tieftemperaturkennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 gezeigt. Die Daten sind insgesamt recht symmetrisch, der Absolutstrom liegt bei einer Spannung von 1 Volt bei 3 nA und ist also mit den vorher gezeigten Daten vergleichbar. Die Kurven sind typisch für dieses Molekül und weitgehend stabil. Das Interessante an diesen Daten ist, dass sich hier der Einsetzpunkt des Stroms während des Messens kontinuierlich nach außen verschiebt, obwohl die Kurvenform an sich erhalten bleibt³. Dieser Effekt scheint daher nicht in einer Änderung in der Konfiguration der Schwefel-Gold-Bindung begründet zu sein, sondern eher durch Einflüsse der Umgebung verursacht. Dieses „Schieben“ der Peaks wurde des öfteren beobachtet, ist jedoch hier besonders gut zu sehen. Ein weiteres Beispiel hierfür findet sich in Abschnitt 4.1.3.

Da man die Einsetzspannungen und damit auch die Lage des ersten stromtragenden Zustands im Molekül relativ zu μ_{GG} weitgehend konsistent bestimmt

³In unserem Modell entspräche das einer Absenkung von ΔE mit der Zeit.

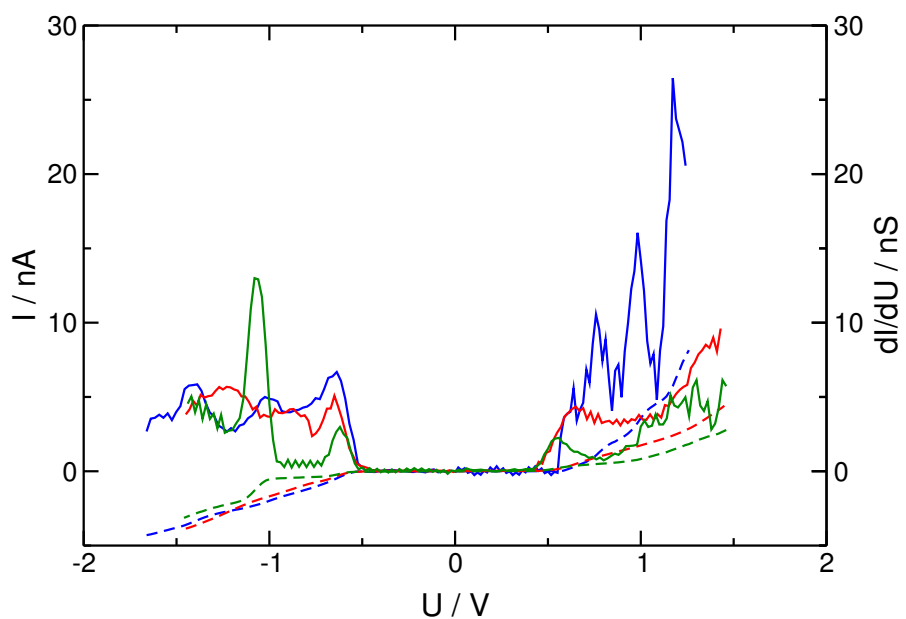


Abbildung 4.13: Vergleich der Daten des beidseitig fluorierten symmetrischen Molekül 2. Gestrichelte Linien: Strom-Spannungs-Kennlinien. Durchgezogene Linien: differentieller Leitwert. Rot: Daten aus Abbildung 4.10. Grün: Daten aus Abbildung 4.12. Blau: Daten aus Abbildung 4.11, deren Spannungsskala gemäß Gl. 4.4 bzw. Gl. 4.5 geändert wurde.

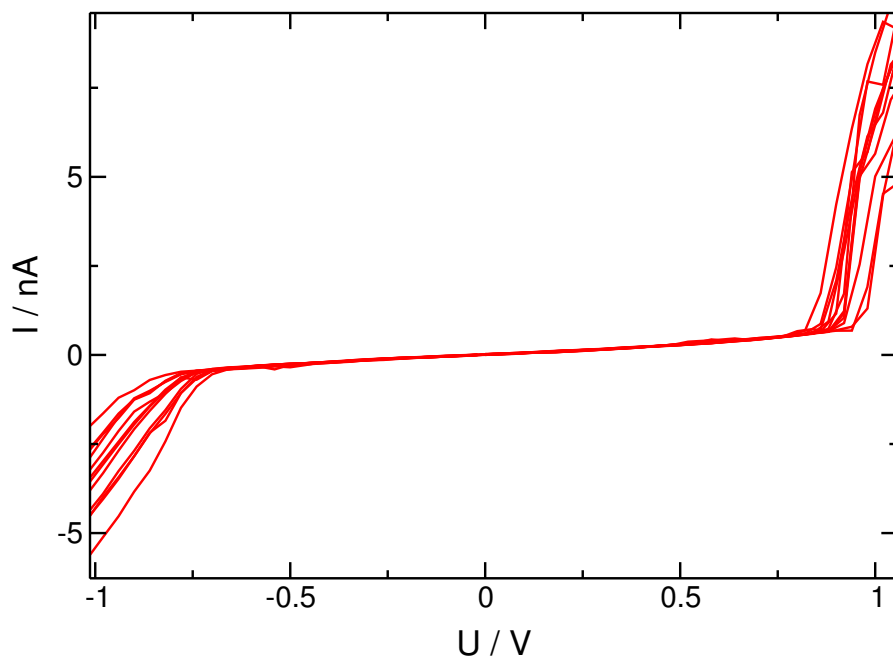


Abbildung 4.14: Änderung der Schwellenspannung für das Einsetzen des Stroms von Kurve zu Kurve (Ausschnitt aus Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K).

hat, wäre es natürlich interessant, diese mit der des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1 zu vergleichen. Man könnte mit der Kenntnis der Lage dieses Zustands Aussagen über den Einfluss der Fluorierung des Moleküls machen. Denkbar wäre es zum Beispiel, dass die Fluorierung im wesentlichen nur eine Absenkung der energetischen Lage der Orbitale bewirkt. Dies ließe sich natürlich nur unter der Annahme, dass es sich bei dem ersten stromtragenden Zustand um den jeweils gleichen Zustand im entsprechenden Molekül handelt, einfach verifizieren. Leider lässt die breite Streuung der Daten des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1 eine entsprechende Auswertung nicht zu, da dieser Effekt von drastischeren Umgebungseffekten überlagert ist.

4.1.3 Transportstrommessungen am einseitig fluorierten Molekül 3

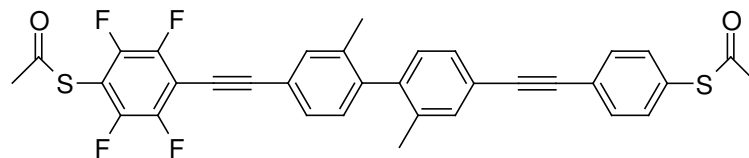


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Diodenmolekül 3

In diesem Abschnitt soll nun auf die Daten, die unter Verwendung des Diodenmoleküls 3 gemessen wurden, eingegangen werden. Eine schematische Darstellung des Diodenmoleküls 3 ist in Bild 4.15 zu sehen. Das Bemerkenswerte an diesem Molekül ist die einseitige Fluorierung, die eine Art Dotierung der Untereinheit bewirken soll. Dieses Molekül ist aus den Untereinheiten der beiden vorhergehenden Moleküle (1 und 2) zusammengesetzt und besitzt somit eine strukturelle Asymmetrie. Die Fragen, die sich hier stellen, sind: Zeigt sich diese Asymmetrie in der Struktur auch in den Strom-Spannungs-Charakteristiken? Falls Asymmetrien auftreten, sind diese mit dem Aviram-Ratner-Mechanismus beschreibbar, der als Grundlage für das Design dieser Moleküle gedient hat?

In Abbildung 4.16 sind typische Strom-Spannungs-Kennlinien des Diodenmoleküls 3 bei Raumtemperatur aufgetragen. Wiederum sind die Strom-Spannungs-Kennlinien in Rot dargestellt, während der differenzielle Leitwert in Blau dargestellt ist. Auch für diese Daten - und alle weiteren - gilt, dass sie unmittelbar nach dem Beobachten des Einrastverhaltens gemessen wurden. Die Kurven zeigen eine Absolutstromstärke von 3-5 nA bei +1,5 Volt bzw. 1-2 nA bei -1,5 Volt und sind weitgehend asymmetrisch. Die Asymmetrien treten hier auch bei Raumtemperatur viel deutlicher hervor, als bei RT-Messungen an den symmetrischen Molekülen.

Noch deutlicher zeigt sich die Asymmetrie bei tiefen Temperaturen. In Bild 4.17 sind Transportstrommessungen an obiger Probe bei $T \sim 30$ K zu sehen. Wie in den vorhergehenden Diagrammen ist hier in Orange die Mittelung über alle Datensätze dargestellt und in Blau die numerische Ableitung derselben. Die Strom-Spannungs-Kennlinien sind stark asymmetrisch und zeigen ein deutliches diodenartiges Ver-

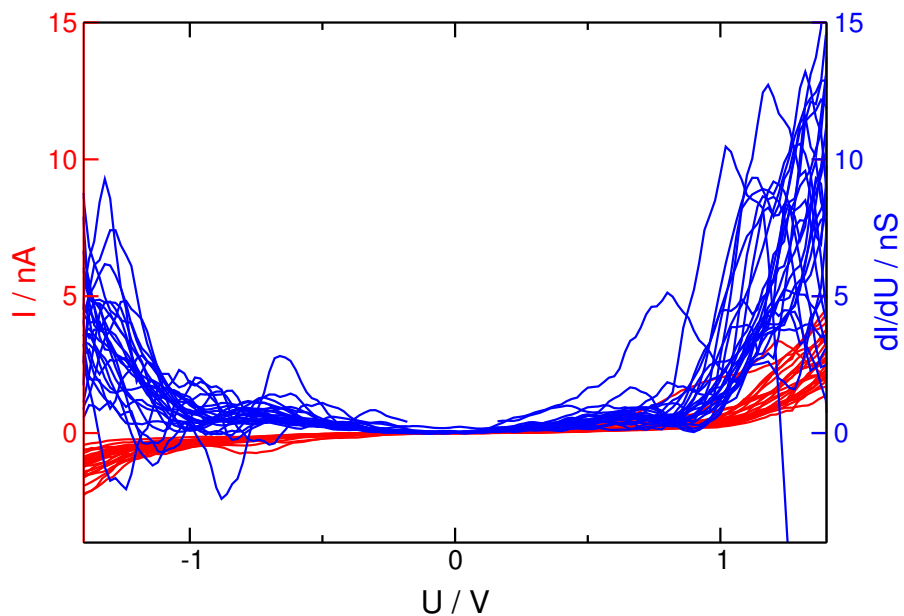


Abbildung 4.16: Transportstrommessungen am Diodenmolekül bei Raumtemperatur. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien (5-Punkt gleitender Mittelwert). Blau: differentieller Leitwert.

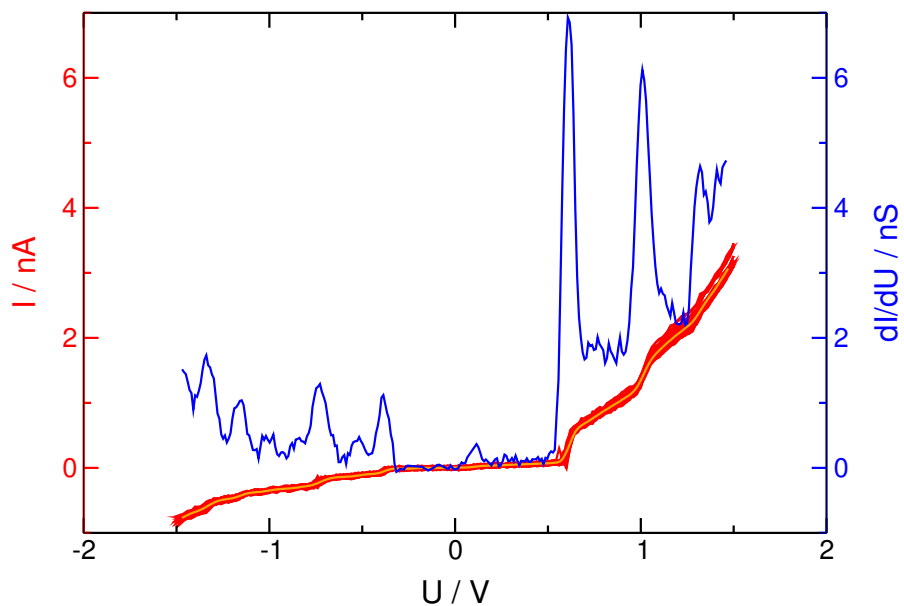


Abbildung 4.17: Transportstrommessungen am Diodenmolekül 3, aufgenommen bei ca. 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung).

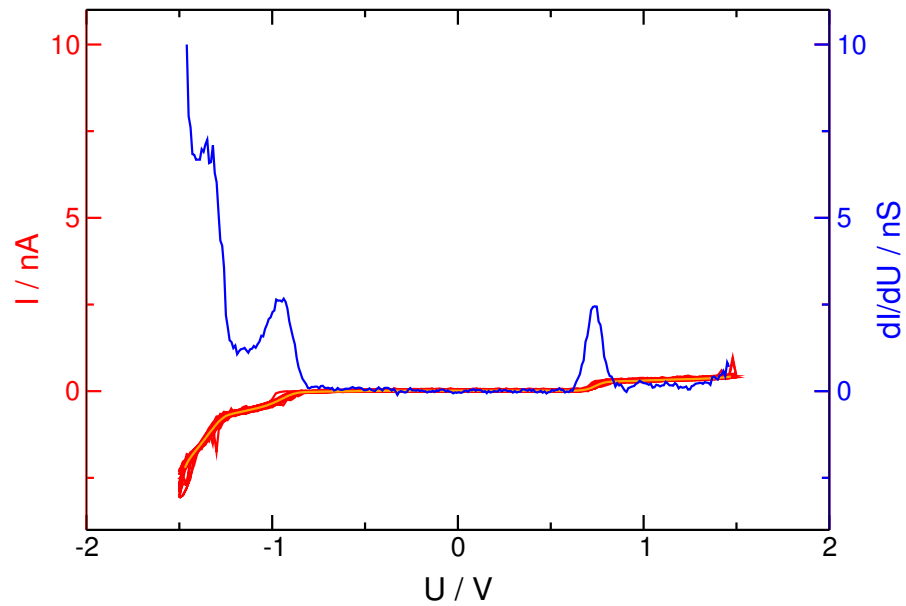


Abbildung 4.18: Transportstrommessungen am Diodenmolekül 3, aufgenommen bei etwa 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert.

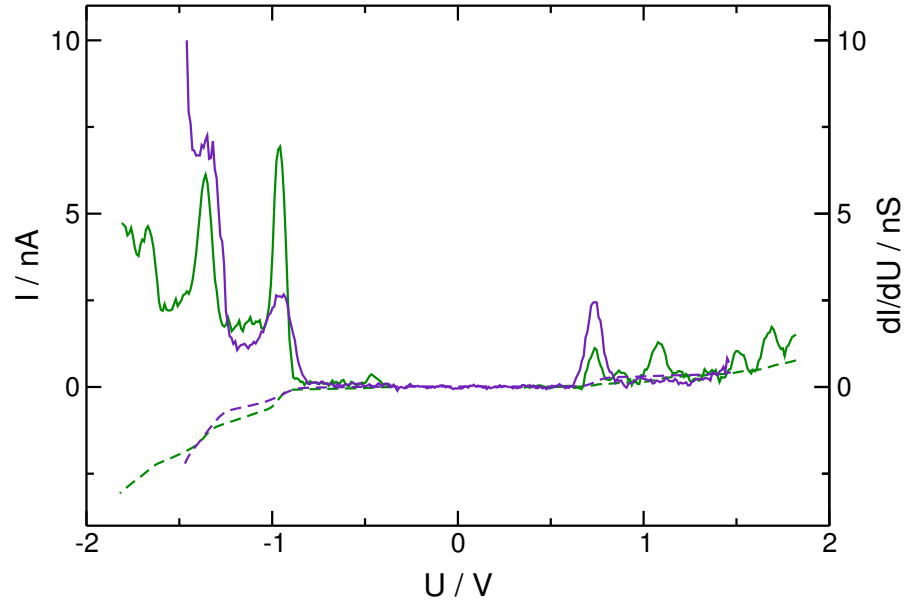


Abbildung 4.19: Vergleich unterschiedlicher Strom-Spannungs-Charakteristiken des Diodenmoleküls 3. Indigo: Kennlinie (gestrichelt) und deren numerische Ableitung (durchgezogen) aus Abbildung 4.18. Grün: Kennlinie (gestrichelt) und Ableitung (durchgezogen) aus Abbildung 4.17, die gespiegelt wurden und deren linker Ast um -350 mV verschoben wurde und der rechte Ast um $+350$ mV.

halten. Diese Asymmetrien sind auch im Falle eines asymmetrischen Moleküls ein deutlicher Hinweis darauf, dass nur einzelne oder wenige Moleküle kontaktiert werden, da sich durch die symmetrische Kontaktierung⁴ bei einem größeren Ensemble die Asymmetrien wegmitteln würden. Wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, wurde das verwendete Molekül 3 gezielt so synthetisiert, dass es in der Strom-Spannungs-Charakteristik ein Diodenverhalten zeigen sollte, welches durch diese Messungen bestätigt wird. Die Absolutstromstärke liegt bei dieser Probe bei -0,7 nA bei -1,5 Volt und 3,5 nA bei +1,5 Volt. Das Verhältnis vom Strom in „Durchlassrichtung“ zum Strom in „Sperrrichtung“ (on-off-ratio) ergibt sich hier also zu 5, was im Vergleich zu Halbleiterdioden, wo dieses Verhältnis bei mehreren Größenordnungen liegt, wenig ist, aber für einen Einzelmolekülkontakt doch bemerkenswert viel ist. Die Kurven weisen wieder ausgeprägte stufenartige Strukturen auf, die sich in Peaks im differentiellen Leitwert äußern. Die Daten zeigen eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit und eine gute Datenqualität verglichen mit den Raumtemperaturdaten. Die innersten Peaks liegen bei den Daten in Abbildung 4.17 bei -0,4 V bzw. +0,6 V.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien einer weiteren Probe, die mit dem einseitig fluorierten Molekül 3 beschichtet wurde, sieht man in Abbildung 4.18. Auch hierbei handelt es sich um Transportstrommessungen, die bei etwa 30 K durchgeführt wurden. Die Strom-Spannungs-Charakteristiken sind wiederum diodenartig und weisen ausgeprägte Strukturen auf. Die Stromstärken bei -1,5 Volt und +1,5 Volt sind -3 nA bzw. +0,5 nA. Dies ergibt also ein Verhältnis der Maximalstromstärken von 6. Diese extrem asymmetrischen Kurven zeigen über einen weiten Bereich der Spannungsskala eine starke Unterdrückung des Stromes bis zum Erreichen der ersten Peaks bei -0,95 Volt bzw. +0,74 Volt.

Als Ursache für die hier auftretenden starken Asymmetrien könnte man nun wiederum eine asymmetrische Ankopplung an die Elektroden vermuten. Aus den unterschiedlichen Peakpositionen kann man mittels obigen resistiven Spannungsteilermodells ein Widerstandsverhältnis ausrechnen, das sich zu

$$\frac{R_{links}}{R_{rechts}} = -\frac{U_1}{U_2} = \frac{0,95}{0,74} = 1,28$$

ergibt. Damit lässt sich dann der energetische Abstand ΔE des ersten stromtragenden Zustands zu μ_{GG} bestimmen. Und man erhält $\Delta E = 415$ meV. Die gleichen Schritte kann man auch für die Probe in Bild 4.17 durchführen und findet $\frac{R_{links}}{R_{rechts}} = 1,5$ bzw. $\Delta E = 240$ meV. An der Diskrepanz der beiden μ_{GG} -HOMO-Abstände bei vergleichbaren mutmaßlichen Widerstandsverhältnissen kann man schon erkennen, dass das einfache Spannungsteilermodell, welches lediglich Verschiebungen der Peaks erklärt, unzulänglich ist. Die Asymmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristiken ist bei diesem Molekül offensichtlich in den stark unterschiedlichen Beiträgen der einzelnen Peaks zum Leitwert begründet. Daher scheint es unwahrscheinlich, dass eine asymmetrische Ankopplung der dominierende Effekt für die Asymmetrie der Kennlinien ist. Weiterhin hat sich bei der Betrachtung der

⁴symmetrisch bezieht sich in diesem Zusammenhang auf gleichartige Elektroden ohne prinzipbedingte Asymmetrie wie z.B. STM

Gesamtheit der Daten gezeigt, dass auch bei den symmetrischen Molekülen zum Teil leicht asymmetrische Kennlinien auftraten (detailliertere Analyse s. Abb. 4.21 und 4.22). Bei den Transportstrommessungen des Diodenmoleküls 3 traten – zumindest bei den stabilen Tieftemperaturmessungen – keine symmetrischen Strom-Spannungs-Kennlinien auf.

Vergleicht man die beiden vorgestellten Tieftemperaturkennlinien, so stellt man fest, dass sie sich sehr ähnlich sind. Speziell der Abstand der beiden großen, aufeinanderfolgenden Peaks ist nahezu identisch. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Kurven ist, dass der Einsetzpunkt des Stromes in Abbildung 4.17 etwa 350 mV näher am Nullpunkt liegt als in Abbildung 4.18. Daher wurden nun die Kurven aus Bild 4.17 gespiegelt und der positive Ast der Kurven um 350 mV nach rechts geschoben, während der negative Ast der Kurven um 350 mV nach links verschoben wurde. Die so modifizierte Kennlinie (grün) ist nun gemeinsam mit der Kennlinie aus Abbildung 4.18 (indigo) und deren Ableitungen in Abbildung 4.19 aufgetragen. Man sieht darin, dass alle drei gemeinsam vorhandenen Peaks in den differentiellen Leitwerten exakt übereinander liegen. Dieses „Schieben“ der Peaks wurde auch bei anderen Messungen beobachtet, speziell bei den Daten in Bild 4.14. Die Ursache hierfür könnte in einer Verschiebung der energetischen Lage des Elektronensystems des Moleküls relativ zur Fermi-Energie liegen. Dies würde man auch beim Vorhandensein eines externen Potentials (Gatespannung) erwarten. Die Existenz von Ladungen in der Umgebung des Kontaktes könnte eine mögliche Ursache für diesen Effekt sein. Dies könnten z. B. geladene Moleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft sein oder geringe Mengen an verbleibendem Lösungsmittel. Die energetische Lage des π -Systems müsste bei symmetrischer Ankopplung an die Elektroden um etwa 175 mV angehoben werden, um eine Verschiebung der Peaks im Leitwert von jeweils 350 mV nach innen zu erklären. Ob tatsächlich bei einer der beiden Kurven (und falls ja, bei welcher Kurve) eine energetische Verschiebung des molekularen Elektronensystems aufgrund externer, experimentell nicht zugänglicher Einflüsse vorlag, ist alleine aus den Transportstrommessungen nicht zweifelsfrei zu klären. Die Tatsache, dass in den anderen Strom-Spannungs-Charakteristiken des Diodenmoleküls 3 die Einsetzspannungen bei ca. 1 Volt liegen, legt jedoch die Vermutung nahe, dass tatsächlich bei den Messungen in Abbildung 4.17 die energetische Verschiebung des π -Systems vorlag. Dies wird auch durch Rechnungen, die am INT durchgeführt wurden, bestätigt (siehe Abschnitt 4.2, Abbildung 4.25).

Da die Ursache der Asymmetrie in den IV's hier weniger in der Lage der Stromstufen (bzw. Peaks), sondern eher in der Höhe dieser Stufen liegt, kann man das Verhältnis der Absolutstromstärken bei einer bestimmten angelegten Spannung heranziehen (on-off-ratio bei Diodenmolekül) und daran die Unterschiede in der Symmetrie der Strom-Spannungs-Charakteristiken der verschiedenen Moleküle verdeutlichen. Das Verhältnis der Absolutstromstärken bei +1,5 Volt bzw. -1,5 Volt für alle Tieftemperatur-Transportstrommessungen, die die Kriterien erfüllen, die für Messungen an einzelnen Molekülen sprechen (siehe auch Abschnitt 4.4), sind in Abbildung 4.20 als Histogramm dargestellt. Ein Einzelereignis ($N=1$) repräsentiert darin eine Folge von reproduzierbaren I-V-Kennlinien, die jeweils aufge-

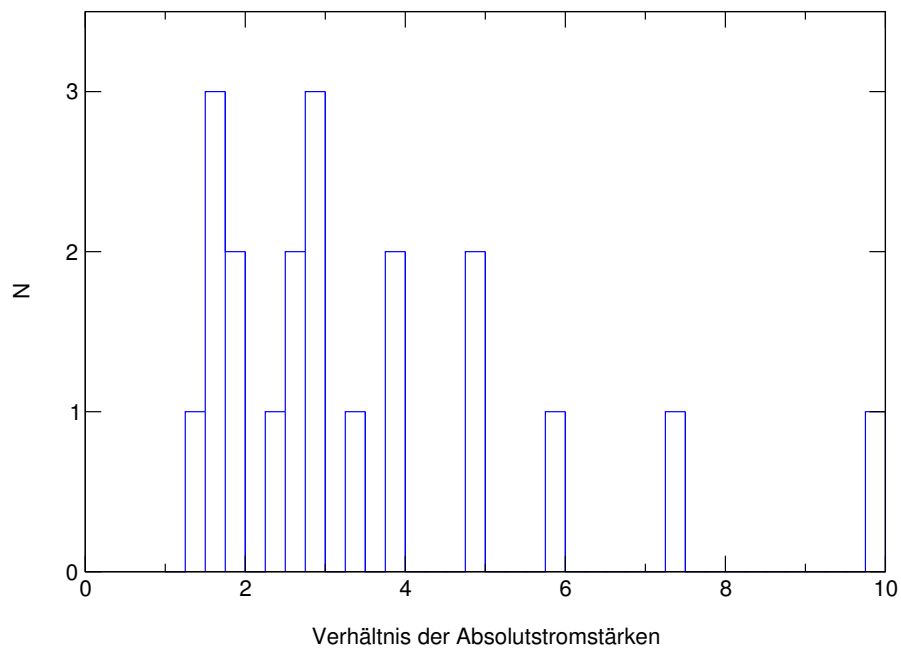


Abbildung 4.20: Verhältnis der Absolutstromstärken für positive und negative Stromrichtung in jeweiliger Kennlinie für Tieftemperatur-Messungen an Dienenmolekül 3.

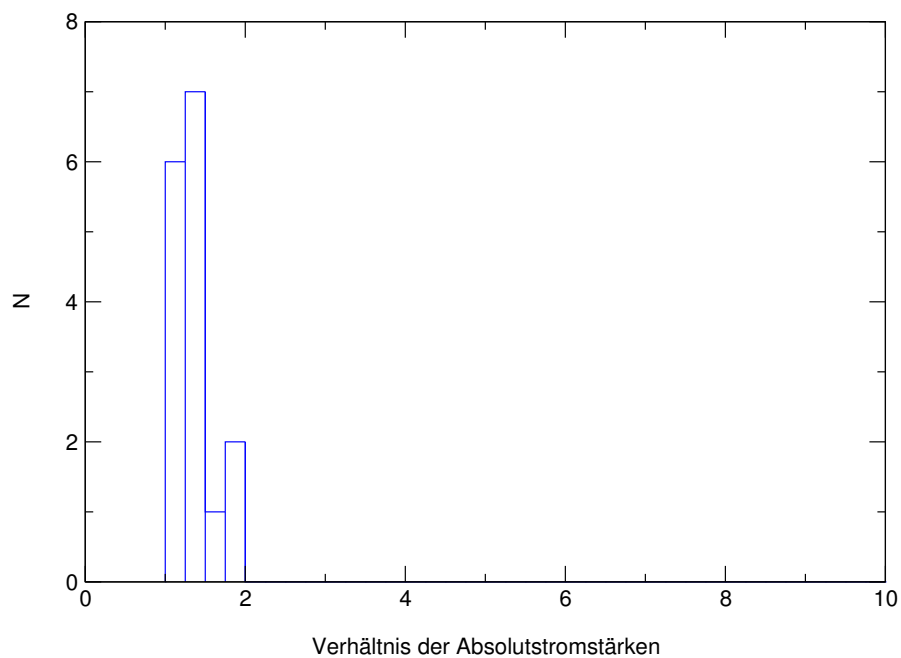


Abbildung 4.21: Verhältnis der Absolutstromstärken für positive und negative Stromrichtung in jeweiliger Kennlinie für Tieftemperatur-Messungen an unfluoriertem symmetrischem Molekül 1.

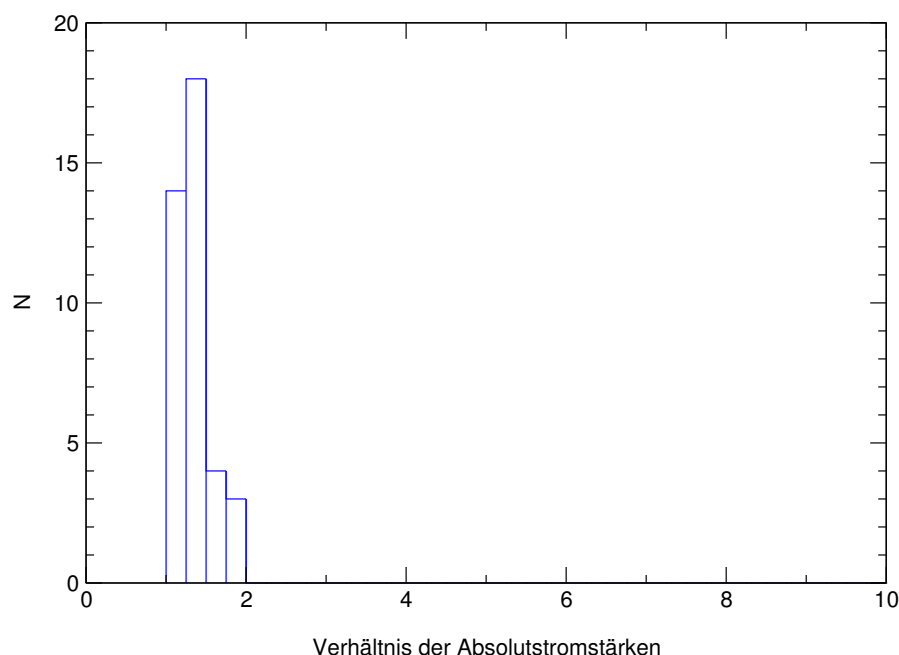


Abbildung 4.22: Verhältnis der Absolutstromstärken für positive und negative Stromrichtung in jeweiliger Kennlinie für Tieftemperatur-Messungen an fluoriertem symmetrischem Molekül 2.

nommen wurden bis sich die Kurvenform veränderte. Insgesamt sind darin jeweils die Daten von 6 verschiedenen Proben zu sehen. Es ist darin nicht das Verhältnis von Stromstärke bei $-1,5$ Volt zu Stromstärke bei $+1,5$ Volt aufgetragen, sondern das Verhältnis von betragsmäßig größerer Stromstärke zu betragsmäßig kleinerer Stromstärke bei der Spannung von $\pm 1,5$ Volt. Man sieht, dass dieses Verhältnis mit einer poisson-artigen Verteilung mit dem Minimum bei $\sim 1,5$, dem Maximum bei 10 und dem Mittelwert bei 3,5 kompatibel ist. Es gibt also kein ausgezeichnetes Verhältnis, das hier gehäuft auftritt. Zum Vergleich sind die Verhältnisse der Absolutstromstärken der beiden symmetrischen Moleküle in Abbildung 4.21 (unfluoriertes, symmetrisches Molekül 1) bzw. in Abbildung 4.22 (fluoriertes, symmetrisches Molekül 2) als Histogramme aufgetragen. In diesen beiden Abbildungen kann man erkennen, dass die Verhältnisse der Absolutstromstärken für beide symmetrischen Moleküle maximal bei Zwei liegen und bei Eins häufen. Dieser Vergleich zeigt eindeutig die Tendenz der symmetrischen Moleküle zu symmetrischen Strom-Spannungs-Charakteristiken und verdeutlicht die Asymmetrie der Kennlinien des Diodenmoleküls 3. Für eine genauere statistische Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien, speziell im Hinblick darauf, welche Kennlinienart tatsächlich charakteristisch für ein bestimmtes Molekül ist, wären aufgrund der doch recht breiten Streuung – die zum Teil durch unterschiedliche Ankopplung an die Elektroden oder Einflüsse der unmittelbaren Umgebung des Kontakts verursacht werden – wesentlich mehr Messdaten erforderlich. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass es im Ermessen des um Objektivität bemühten Experimentators liegt, ob und wie oft

bestimmte Charakteristiken gemessen werden und daher statistische Angaben zur Häufigkeit des Auftretens bestimmter Charakteristiken nur bedingt aussagekräftig sind. Um diese sehr zeitaufwändigen Messungen zu beschleunigen und um ein objektiveres Bild über die Strom-Spannungs-Charakteristiken zu erhalten, wird momentan in einer Kooperation mit IBM Rüschlikon an einer Automatisierung des gesamten Messprozesses gearbeitet.

Es bleibt die Frage, worin die deutlich ausgeprägten Asymmetrien in den Strom-Spannungs-Charakteristiken des Diodenmoleküls 3 begründet sind. Die Idee hinter dem Design des Moleküls war, gezielt ein molekulares System mit einer asymmetrischen Kennlinie zu konstruieren, die mit dem Aviram-Ratner-Mechanismus beschreibbar ist. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, basiert die Asymmetrie in diesem Bild auf einem unterschiedlichen Einsetzpunkt des Stromes für die „Durchlass“- und „Sperrrichtung“ des Kontakts. In der „Durchlassrichtung“ setzt der Strom bei einer niedrigeren Spannung als in „Sperrrichtung“ ein. Betrachtet man nun die aufgenommenen Kennlinien (Abbildung 4.17 und 4.18), so erkennt man, dass in der Stromrichtung, die man darin als Durchlassrichtung identifizieren würde, der Strom später einsetzt als in der anderen Richtung. Die deutlich höhere Stromstärke in dieser Richtung ist auf eine deutlich größere Höhe der Stromstufen zurückzuführen. D. h. die starke Ähnlichkeit mit einer Diodenkennlinie ist also nicht in der Lage der Stufen (bzw. Peaks), sondern in deren Höhe begründet. Dies kann nicht zwanglos mit dem Aviram-Ratner-Mechanismus beschrieben werden. Wie wir gesehen haben (Abschnitt 2.1), ist die Stufenhöhe proportional zur Transparenz (bzw. Transmissionsfunktion) der entsprechenden Molekülorbitale. Die Tatsache, dass die Stufen in den Strom-Spannungs-Charakteristiken bei ähnlicher energetischer Lage eine stark unterschiedliche Höhe für positive und negative Spannung ($\hat{=}$ positive bzw. negative Feldrichtung) aufweisen, gibt uns Anlass zu folgendem Vorschlag: die Molekülorbitale verändern sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes in ihrer räumlichen Ausprägung. Diese Polarisation der Molekülorbitale ist aufgrund der Asymmetrie des Moleküls je nach Feldrichtung unterschiedlich. Daher ergibt sich für die veränderten Molekülorbitale eine Transmission, die von der Feldrichtung abhängt. Zur Überprüfung dieser Vermutungen und zur weiteren Interpretation der Daten sind Vergleiche mit theoretischen Ergebnissen unumgänglich. Auf die entsprechenden Rechnungen soll im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

4.2 Vergleich mit Modellrechnungen

In Abschnitt 2.1 wurden zwei Grenzfälle des Stromtransports durch molekulare Systeme vorgestellt: sequenzieller und kohärenter Transport. Sequenzieller Transport liegt vor, wenn die Elektronen lange genug auf dem Molekül verweilen, um in einen Molekülzustand zu relaxieren (sequenzieller Transport ist in der Regel dissipativ). Sie verlieren dabei ihre Kohärenz. Dieser Fall tritt auf in Systemen mit schwacher Kopplung an die Elektroden (z. B. SET) [89, 90]. Der Transport wird hierfür durch Tunnelraten beschrieben. Da die Elektronen Molekülzustände einnehmen, können Einzelladungs- oder Paritätseffekte auftreten, bei denen

die genaue Anzahl der Elektronen auf dem Molekül wichtig ist (gerade, ungerade). Dies kann zu Blockadeeffekten führen bei denen der Strom bei Überschreiten einer bestimmten Spannung wieder zusammenbricht (negative differential conductance) [91]. Beim kohärenten Transport hingegen, der im Falle starker Kopplung vorliegt, ist die Kohärenz (und die Energie) der Elektronen erhalten. Aufgrund der starken Kopplung hybridisieren die Molekülorbitale mit den metallischen Zuständen in den Elektroden. Die Verbreiterung der Molekülorbitale sollte von der Größenordnung der Kopplungskonstante Γ sein. Der Stromtransport durch solch ein System wird als quantenmechanisches Streuproblem behandelt. Der Strom berechnet sich mittels des verallgemeinerten Landauer-Formalismus [31, 40, 41]:

$$I(U) = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, U) (f(E - U/2) - f(E + U/2)) dE \quad (4.6)$$

$T(E, U)$ ist darin die Transmissionsfunktion des Metall-Molekül-Metall-Kontaktes und $f(E)$ die Fermifunktion bei gegebener Temperatur. Die Transmissionsfunktion beschreibt die gesamten Eigenschaften des Systems wie die energie- und spannungsabhängige Zustandsdichte des hybridisierten Moleküls und die Ankopplung der Molekülorbitale an die Elektroden, d.h. für jeden betrachteten Kopplungstyp ergibt sich eine etwas andere Transmissionsfunktion.

Die Kopplungsstärke Γ lässt sich aus den experimentellen Daten auf zweierlei Arten abschätzen. Einerseits lässt sich Γ aus der Breite der Stufen in der Strom-Spannungs-Kennlinie bzw. der Halbwertsbreite der Peaks im differentiellen Leitwert bestimmen und andererseits aus der Höhe einer solchen Stufe gemäß $\Delta I = \frac{e}{\hbar}\Gamma$ [31]. Für die im bisherigen Verlauf gezeigten Daten sind Halbwertsbreiten von etwa 80 meV bei tiefen Temperaturen ein typischer Wert. Die aus einer typischen Stufenhöhe von etwa 5 nA ermittelte Kopplungsstärke ergibt sich jedoch gemäß $\Gamma = \Delta I \frac{\hbar}{e}$ nur zu 20 μeV . Für diese Diskrepanz von über 3 Größenordnungen gibt es zwei mögliche Erklärungsansätze. Die erste Möglichkeit ist, dass die Halbwertsbreite der tatsächlichen Kopplung entspricht und der Stromtransport durch Prozesse innerhalb des Moleküls limitiert wird (z.b. inelastische Streuprozesse). Beim zweiten Ansatz geht man davon aus, dass die aus der Stufenhöhe ermittelte Kopplungsstärke die richtige ist und die Peaks durch andere Effekte zusätzlich verbreitert sind. Diese zusätzliche Verbreiterung könnte beispielsweise ihre Ursache darin haben, dass bei einer Messung möglicherweise über mehrere fluktuierende Kopplungstypen gemittelt wird oder in Prozessen in der Umgebung des Kontaktes, die auch zu dem beobachteten $1/f$ -artigem Widerstandsrauschen⁵ führen. Die Tatsache, dass die Linienbreite bei Raumtemperatur noch deutlich größer ist als die bei tiefen Temperaturen beobachteten 80 meV (während die Absolutstromstärke praktisch unverändert bleibt) lässt das zweite Szenario mit der zusätzlichen Linienverbreiterung als das wahrscheinlichere erscheinen. Unter dieser Annahme ergibt sich für eine typische Kopplungsstärke ein Wert von $\Gamma = \Delta I \frac{\hbar}{e} = 20\mu\text{eV}$, was einer Aufenthaltsdauer von etwa 30 ps entspricht. Nimmt man als Maß für die intramolekulare Relaxationszeit eine typische Phononenfrequenz von 45 THz im Benzolmolekül (Wellenzahl von 1500 cm^{-1} [93, 92]) so ergibt sich diese Zeitdauer

⁵siehe hierzu Abschnitt 4.3

zu $T = 22$ fs. Dieser Vergleich hebt die große Bedeutung von Ladungseffekten und inkohärenten Prozessen hervor. Da aber gleichzeitig die elektronische Struktur des Moleküls von großer Bedeutung ist, die sich besser im kohärenten Modelle auf der Basis von quantenchemischen Daten beschreiben lässt, beschränken wir uns im Folgenden auf die Betrachtung von kohärentem Transport.

Die Schwierigkeit besteht hierbei in der Berechnung der Transmissionsfunktion, da die Zuleitungen in die Rechnung mit einbezogen werden müssen (es ergibt sich dadurch ein sehr großes System). Zur Berechnung der Struktur eines Moleküls zwischen zwei Metallelektroden und dessen Transmissionsfunktion gibt es mehrere Verfahren. Im Folgenden soll dabei nur auf eines dieser Verfahren eingegangen werden. Es handelt sich um Dichte-Funktional-Theorie (DFT)-Rechnungen, die von M. Köntopp und F. Evers (INT) mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt wurden. Damit das System überhaupt berechenbar ist werden nur eine endliche Anzahl von Goldatomen in die Rechnung mit einbezogen. Der Vergleich von Rechnungen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Goldatomen hat gezeigt, dass es ausreicht sich auf die Einbeziehung von zwei Au55-Cluster zu beschränken, um die Lage der Fermienergie und den Ladungstransfer auf die Elektroden korrekt zu beschreiben [82]. Man berechnet also die (räumliche und elektronische) Struktur einer Art „Supermolekül“ aus organischem Molekül mit zwei Au-Cluster. Aus den berechneten Molekülorbitalen wird mittels Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen die Transmissionsfunktion berechnet [94]. In der Regel wird hierbei die Spannungs- bzw. Feldabhängigkeit der elektronischen Struktur und der Transmissionsfunktion vernachlässigt, d.h. sie wird berechnet für $U = 0$. Die Strom-Spannungs-Charakteristik folgt damit nach Gleichung 4.6.

Die Transmissionsfunktion $T(E, U = 0)$ für das Diodenmolekül 3, die mittels dieser Methode berechnet wurde, ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Im Inset ist die daraus berechnete Strom-Spannungs-Charakteristik und der differenzielle Leitwert zu sehen. Darin offenbaren sich zwei Probleme dieser Methode: Zum Einen ergeben sich beim Absolutwert des berechneten Leitwerts drastische Abweichungen (2-3 Größenordnungen) zu den experimentellen Ergebnissen - speziell im „zero-bias“-Leitwert, der zu einer näherungsweise ohmschen Kennlinie führt, wie sie hier zu sehen ist. Dies ist ein inzwischen gut verstandener Effekt, der darauf beruht, dass die in der DFT-Rechnung berechneten Elektronendichten und Energien sehr gut mit der Realität übereinstimmen, die erhaltenen Wellenfunktionen jedoch nicht den physikalischen Wellenfunktionen entsprechen und einen zu „metallischen“ Charakter besitzen, d.h. zu stark über das gesamte System ausgedehnt sind [95]. Desweiteren ergeben sich, aufgrund der vernachlässigten Feldabhängigkeit der elektronischen Struktur, bei einer symmetrischen Kopplung immer symmetrische Strom-Spannungs-Kennlinien - auch bei einem asymmetrischen Molekül. Da es jedoch bei weitem zu aufwändig wäre, für jeden Punkt der Strom-Spannungs-Kennlinie die elektronische Struktur und die entsprechende Transmissionsfunktion zu berechnen, wurden diese Berechnungen nur für zwei spezielle Punkte durchgeführt. Es wurden die Punkte bei ± 1 V ausgewählt, da in deren Umgebung die innersten Peaks in den experimentellen Daten zu finden sind.

In Abbildung 4.24 ist zur Illustration der Unterschiede in der elektronischen

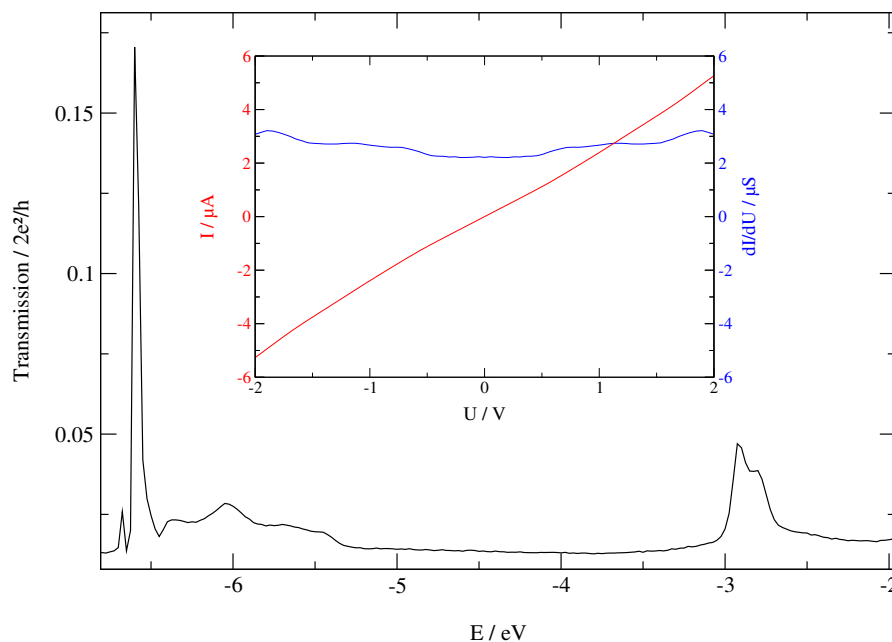
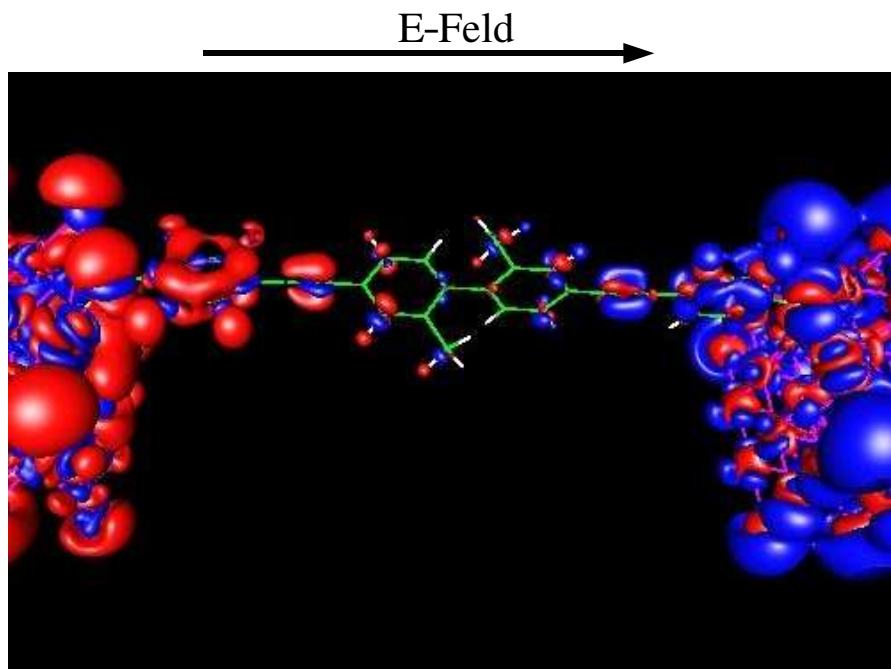
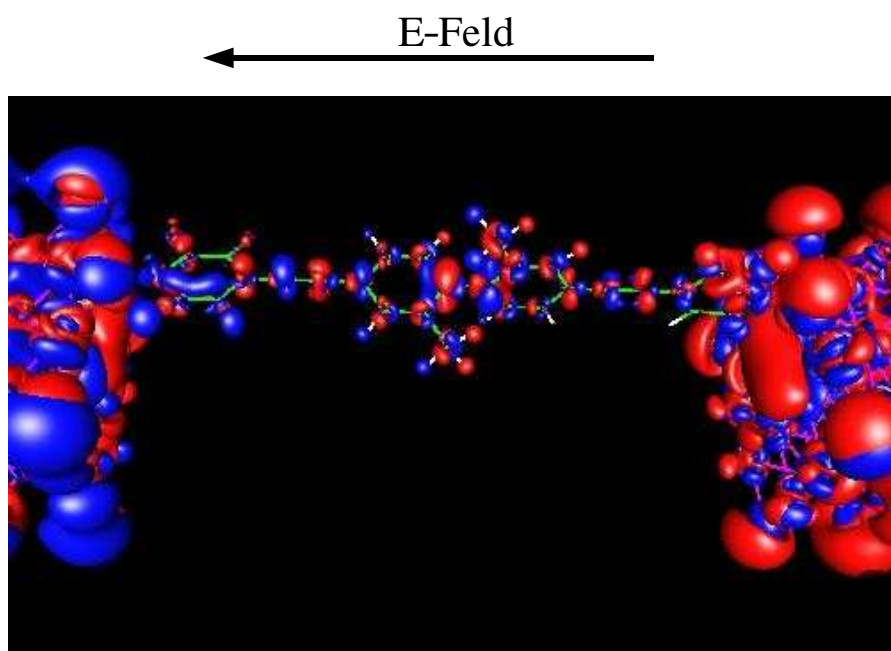


Abbildung 4.23: Transmissionsfunktion $T(E, U=0)$ für Diodenmolekül 3, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. Inset: Daraus berechnete Strom-Spannungs-Charakteristik und differentieller Leitwert.

Struktur bei unterschiedlichen Feldrichtungen die Differenz der Elektronendichteverteilung zwischen Molekülkontakt mit und ohne angelegter Spannung für eine jeweils angelegte Spannung von $\pm 1\text{V}$ dargestellt. Es ist darin deutlich zu erkennen, dass sich die Elektronen in Abhängigkeit von der Feldrichtung in einer anderen Art und Weise über den Kontakt verteilen. So gibt es im oberen Bild in der Zentralregion kaum Unterschiede zum spannungslosen Fall, während sich im unteren Bild Bereiche mit unterschiedlichen Dichten abwechseln. Es scheint also so, dass das Molekül 3 aufgrund seiner strukturellen Asymmetrie eine asymmetrische Polarisierbarkeit besitzt, die dann bei entgegengesetzter Feldrichtung zu einer unterschiedlichen Polarisierung des Kontakts führt. Aussagen darüber, inwieweit sich diese asymmetrische Polarisierbarkeit in den Strom-Spannungs-Charakteristiken niederschlägt, kann man anhand dieser Abbildungen jedoch nicht machen. Dazu müssen die entsprechenden Orbitale einzeln betrachtet werden und die resultierende Transmissionsfunktion berechnet werden. Diese Transmissionsfunktionen für $\pm 1\text{V}$ sind in Abbildung 4.25 a) gezeigt. Man sieht, dass im Vergleich zum spannungslosen Fall der Peak bei etwa $-5,5\text{ eV}$ für $U = +1\text{V}$ zu etwas höheren Energien verschoben wurde während er für $U = -1\text{V}$ bei niedrigerer Energie liegt und auch deutlich höher ist. Dies weist daraufhin, dass das mutmaßlich gleiche Orbital für unterschiedliche Feldrichtungen eine unterschiedliche Transparenz hat. Aus diesen beiden Transmissionsfunktionen wurde der in 4.25 b) dargestellte differentielle Leitwert berechnet. Für negative Spannungen wurde $T(E, U = -1\text{V})$ und für $U > 0$ wurde $T(E, U = +1\text{V})$ verwendet. Darin ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu sehen, dass derjenige der beiden inneren Peaks, der näher



(a) Feldrichtung nach rechts



(b) Feldrichtung nach links

Abbildung 4.24: Differenz der Elektronendichteverteilung (rot: höhere Dichte, blau: geringere Dichte) bei angelegter Spannung ($\pm 1V$) für unterschiedliche Feldrichtungen. M. Köntopp und F. Weigend (INT). Nach genauerer Analyse (Abb. 4.25) ergibt sich, dass a) der Sperrrichtung und b) der Durchlassrichtung entspricht.

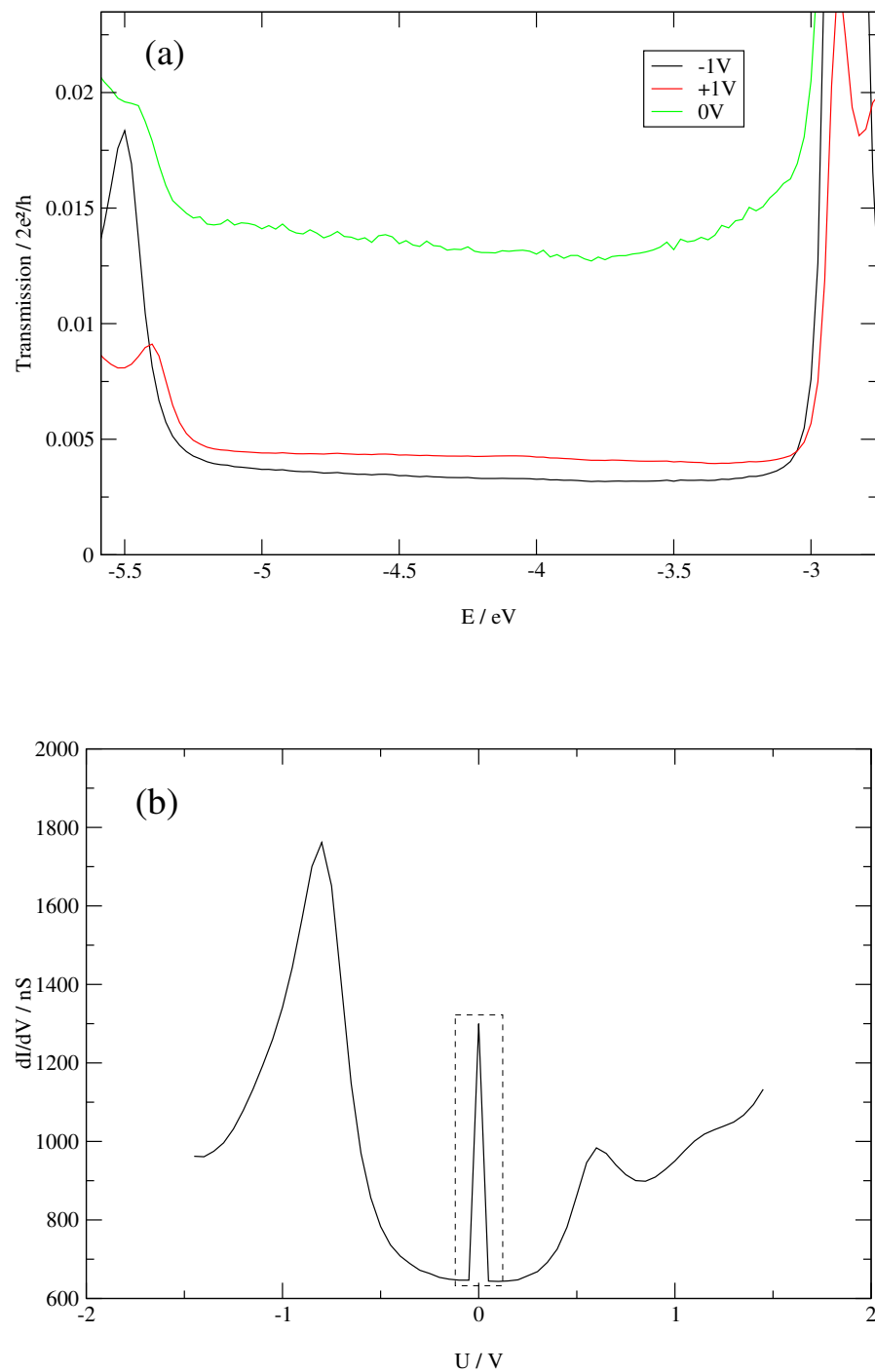


Abbildung 4.25: a) Transmission für Diodenmolekül 3, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. M. Köntopp und F. Evers (INT). b) Daraus berechneter differentieller Leitwert. Der Peak bei $U = 0$ ist ein Artefakt der notwendigen Anpassung der Beiträge der drei Transmissionsfunktionen und kommt von dem hohen Beitrag der Transmissionsfunktion für $U = 0$ in a) (es könnte auch ein ausgedehnteres Plateau sein).

bei $U = 0$ liegt, die niedrigere Transparenz besitzt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die bei den Daten des Diodenmoleküls 3 auftretenden Asymmetrien, in dieser Art Polarisierungseffekt begründet sind und nicht, wie beim Design des Moleküls beabsichtigt, im Aviram-Ratner-Mechanismus.

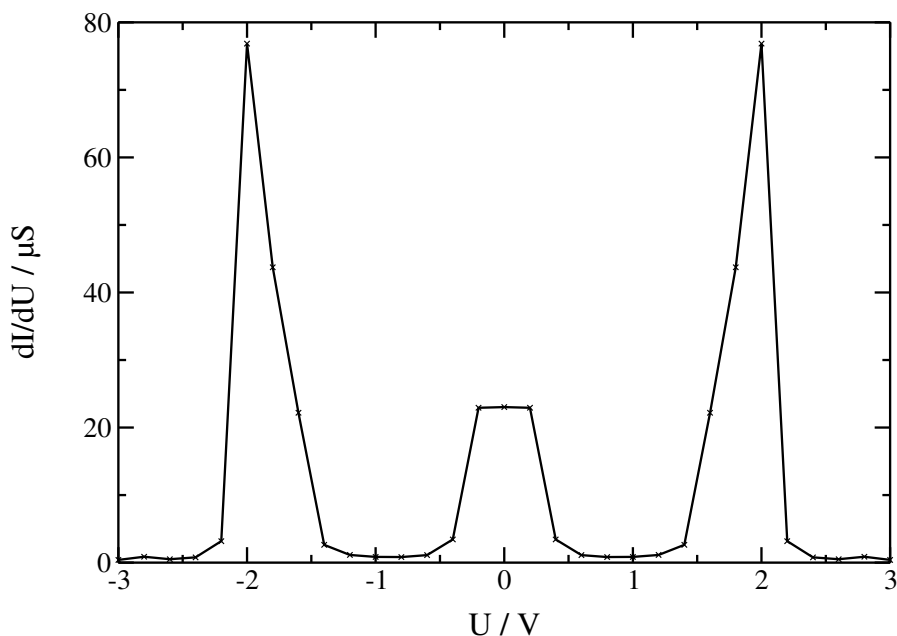


Abbildung 4.26: Differenzieller Leitwert für unfluoriertes symmetrisches Molekül 1, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. M. Köntopp und F. Evers (INT).

Die Ergebnisse der Rechnungen für das unfluorierte symmetrische Molekül 1 und das beidseitig fluorierte symmetrische Molekül 2 sind in Abbildung 4.26 bzw. in Abbildung 4.27 zu sehen. Es handelt sich hierbei um den aus der entsprechenden Transmissionsfunktion berechneten differentiellen Leitwert. Auch bei diesen Rechnungen wurde die Feldabhängigkeit vernachlässigt und die Transmissionsfunktion für $U=0$ berechnet, was in diesem Fall jedoch nicht zu Asymmetrien führen wird, da es sich um symmetrische Moleküle handelt. Außerdem wurde für beide Rechnungen eine symmetrische Kopplung angenommen. Man sieht in diesen beiden Datensätzen, dass der berechnete Leitwert wiederum sehr viel höher liegt als in den experimentellen Ergebnissen. Weiterhin zeigen diese Rechnungen was die Lage der Peaks anbelangt nur sehr wenig Übereinstimmung mit den Messdaten. Es zeigen sich darin jedoch zwei Aspekte, die für die Interpretation der Messdaten von Bedeutung sind. Einerseits könnte der endliche Leitwert bei kleinen Spannungen in Abbildung 4.26 erklären, warum die Daten des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1 auch bei tiefen Temperaturen keine Stromunterdrückung zeigen und stark verrundet sind. Desweiteren deutet die starke Verschiebung der großen Peaks in Bild 4.27 relativ zu denen in Abbildung 4.26 auf den Einfluss der Fluorierung hin, die sich in einer Art Dotierung äußert und dadurch das π -System in der Rechnung energetisch absenkt und zu einer Verschiebung der Peaks nach außen führt.

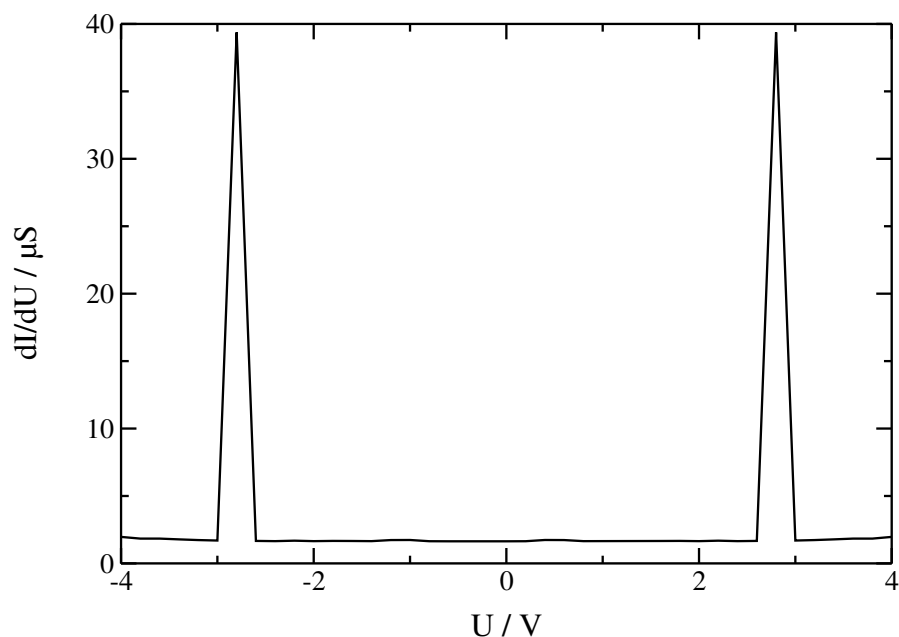


Abbildung 4.27: Differenzieller Leitwert für fluoriertes symmetrisches Molekül 2, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. M. Köntopp und F. Evers (INT).

Anzumerken bleibt, dass die Probleme bei der theoretischen Beschreibung des Stromtransports nicht allein in den verwendeten Modellen oder in einer nicht hinreichend genauen Beschreibung des Systems liegen, sondern dass auch die Vielzahl der auftretenden Kopplungstypen und andere, experimentell nicht zu kontrollierende Faktoren wie z.B. die chemische Umgebung des Kontaktes die auftretenden Strom-Spannungs-Charakteristiken bzw. die berechneten Transmissionsfunktionen maßgeblich beeinflussen und einen Vergleich mit Simulationsrechnungen erschweren.

4.3 Rauschmessungen an Molekülkontakten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Rauschmessungen an den Molekülkontakten dargelegt und diskutiert. Die auftretenden ausgeprägten Fluktuationen im Strom, die sich störend auf die Auswertung der gesammelten Daten auswirken (siehe z.B. Abb. 4.16), sind in Abbildung 4.28 als Funktion der Zeit exemplarisch dargestellt.

Da in den Fluktuationen des Stromes zusätzliche Informationen über das betrachtete System und die am Transport beteiligten Mechanismen - Informationen, die über den Leitwert des Systems hinaus gehen - enthalten sein können, wurden diese Stromfluktuationen einer quantitativen Analyse unterzogen. Die Idee, die hinter den Rauschmessungen stand, war durch Messung des Schrotrauschens,

welches seine Ursache in der Quantelung der Ladung hat⁶, Informationen über die Ankopplung des Moleküls an die Elektroden zu erhalten [49, 97]. Die wichtigste Größe hierfür ist der schon in Abschnitt 2.2 erwähnte Fano-Faktor:

$$F \equiv \frac{S_{II}}{2e \langle I \rangle}$$

der Abweichungen der spektralen Dichte S_{II} beim Schrotrauschen vom Poissonwert $S_{Poisson} = 2e \langle I \rangle$ beschreibt. Für unkorrelierten Transport über eine einzelne Barriere erhält man einen Fano-Faktor von 1. Bei Transport durch ein System mit zwei Barrieren ist der Fano-Faktor von dem Verhältnis der Kopplungsstärken Γ_l/Γ_r dieser Barrieren abhängig. Für symmetrische Ankopplung erhält man einen Fano-Faktor von $F = 1/2$, und für stark asymmetrische Ankopplung dominiert eine der beiden Barrieren das System und man findet den Fano-Faktor für eine einzelne Barriere, $F = 1$ [49, 97]. Man kann daher durch gleichzeitige Messung des Leitwerts und des Schrotrauschens auf die einzelnen Kopplungsstärken zurückschließen.

Um eine quantitative Analyse der auftretenden Fluktuationen zu ermöglichen, wurde der Messaufbau wie in Abbildung 4.29 schematisch dargestellt, erweitert. Der Vorwiderstand von 100 k Ω wurde als Signalabgriff für den Spektrumanalysator so dimensioniert, dass er ein hinreichend großes Signal liefert, die Transportstrommessungen jedoch nur in vernachlässigbarer Weise stört. Das Rauschsignal wird durch zwei parallel geschaltete Vorverstärker verstärkt und deren kreuzkorreliertes Ausgangssignal mittels eines Spektrumanalysators (Agilent Technologies, 89410A Vector Signal Analyzer) gemessen. Durch die Kreuzkorrelation werden Fluktuationen, die durch die Vorverstärker dem Signal überlagert werden, minimiert. Um eventuelle Fluktuationen der Spannungsquelle zu minimieren, wurde diese für die Dauer der Rauschmessung mittels eines Filters (Kondensator mit $C = 10 \mu\text{F}$) hochfrequent kurzgeschlossen.

In Abbildung 4.30 ist ein Rauschspektrum, das an einem Metall-Molekül-Metall-Kontakt unter Verwendung des symmetrischen Moleküls 1 bei einer Temperatur von $T=30$ K und $I=5$ nA aufgenommen wurde, in doppelt-logarithmischer Auftragung über der Frequenz zu sehen. Bei diesem Spektrum wurde der Untergrund, d.h. die Rauschamplitude (spektrale Dichte) im stromlosen Zustand $S_{II}(\omega, I = 0)$ bereits abgezogen. Mit diesem Untergrund (Größenordnung: 10^{-26} A²/Hz) wurden die Rauschbeiträge, die unabhängig vom Strom sind, wie z.B. das thermische Rauschen oder trotz metallischer Abschirmung verbleibende, externe Störungen, eliminiert. Für das thermische Rauschen am Vorwiderstand findet man nach dem Nyquist-Johnson-Theorem bei $T=30$ K:

$$S_{II} = \frac{4k_B T}{R} = 1,7 \cdot 10^{-26} \text{ A}^2/\text{Hz}$$

Die Größenordnung des Untergrunds ist also in Einklang mit den Erwartungen. Man kann in diesem Rauschspektrum eine deutliche Frequenzabhängigkeit mit einer drastischen Abnahme der Rauschamplitude (2-3 Größenordnungen) zu hohen

⁶siehe hierzu Abschnitt 2.2.

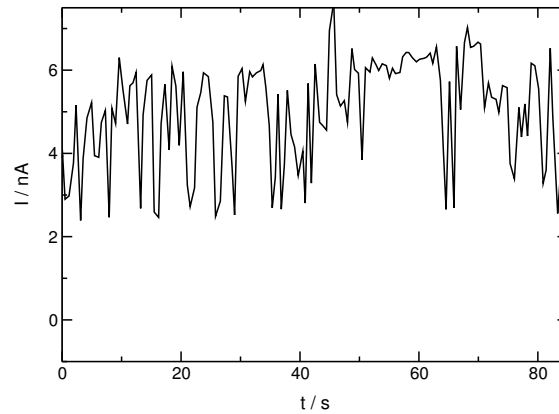


Abbildung 4.28: Strom in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter angelegter Spannung $U = 1,5 \text{ V}$, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die auftretenden Fluktuationen sind von der gleichen Größenordnung wie der Mittelwert des Stromes.

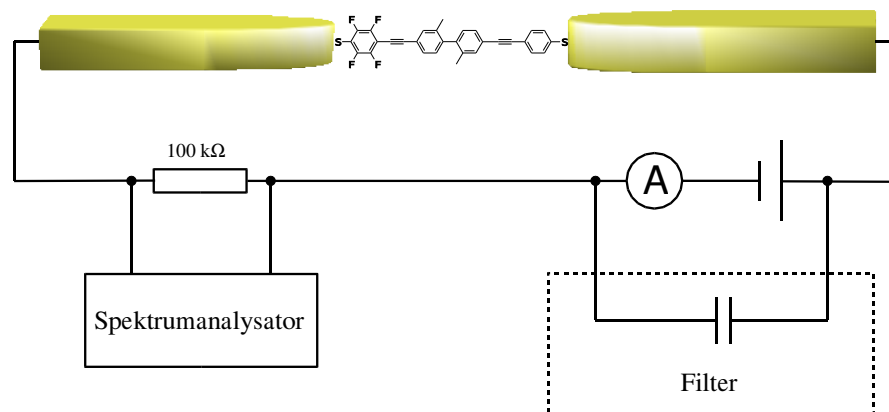


Abbildung 4.29: Schematischer Messaufbau mit Erweiterungen für Rauschmessungen: Serienwiderstand, Spektrumanalysator und Filter.

Frequenzen beobachten. Die Rauschamplitude folgt bei hohen Frequenzen näherungsweise einem Potenzgesetz, $S_{II} \sim f^{-2,8}$, wie sie in Bild 4.30 durch die gestrichelte, rote Kurve angenähert wird. Aussagen über die genaue Frequenzabhängigkeit der Rauschamplitude lassen sich jedoch nicht machen, da der Frequenzgang des gesamten Messaufbaus die Rauschamplitude zu hohen Frequenzen hin verfälscht. Vergleicht man diese Daten mit dem zu erwartenden Maximalwert für Schrotrauschen, der nach der Schottkyrelation gegeben ist für $\langle I \rangle = 5 \text{ nA}$:

$$S_{II} = S_{Poisson} = 2q \langle I \rangle = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ A}^2/\text{Hz}$$

so sieht man, dass die Rauschamplitude auch bei den höchsten mit diesem Messaufbau zugänglichen Frequenzen (100 kHz) etwa eine Größenordnung über dem Schrotrauschen liegt. Bei höheren Frequenzen sollte es aufgrund der Frequenzunabhängigkeit des Schrotrauschens und der Abnahme der hier beobachteten Rauschamplitude möglich sein, dieses zu analysieren.

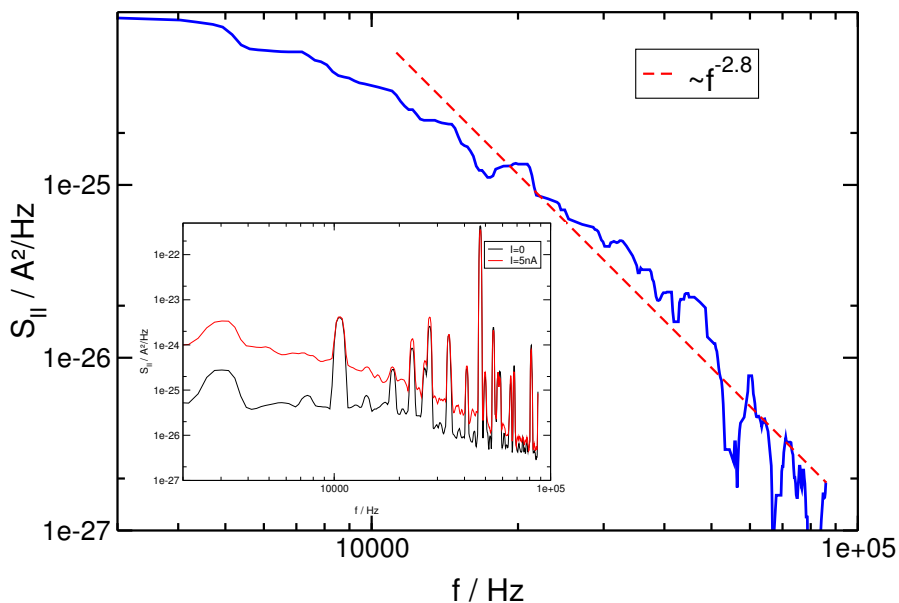


Abbildung 4.30: Rauschamplitude $S_{II}(\omega)$ eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes bei $T=30 \text{ K}$ und $I=5 \text{ nA}$ (symmetrisches Moleküls 1) nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$) in doppelt-logarithmischer Auftragung über der Frequenz. Bei hohen Frequenzen folgt die Rauschamplitude einem Potenzgesetz: $S_{II} \sim f^{-2,8}$ (Regression, gestrichelte, rote Linie). Inset: unkorrigierte Rohdaten (rot) und Untergrund (schwarz).

Zwei weitere Fluktuationsspektren eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Es handelt sich hierbei um Daten des symmetrischen Moleküls 2, die bei einer Temperatur von $T \approx 30 \text{ K}$, bzw. $T \approx 150 \text{ K}$ (Inset) und $I = 5\text{nA}$ gemessen wurden. Auch in diesen beiden Spektren zeigt sich eine deutliche Frequenzabhängigkeit der Rauschamplitude. Beide Datensätze folgen bei hohen Frequenzen in grober Näherung einem Potenzgesetz ($S_{II} \sim f^{-0,8}$ für

die Tieftemperaturdaten und $S_{II} \sim f^{-1,14}$ für die Daten bei $T \approx 150$ K im Inset). Bemerkenswert ist daran, dass die Rauschamplitude der Tieftemperaturdaten im Vergleich zu denen bei $T = 150$ K um etwa eine Größenordnung abgenommen hat, obwohl das thermische Rauschen in beiden Fällen schon abgezogen wurde. Die hier beobachteten Exponenten sind nicht charakteristisch für das jeweils verwendete Molekül, sondern weisen für alle Moleküle starke Schwankungen auf.

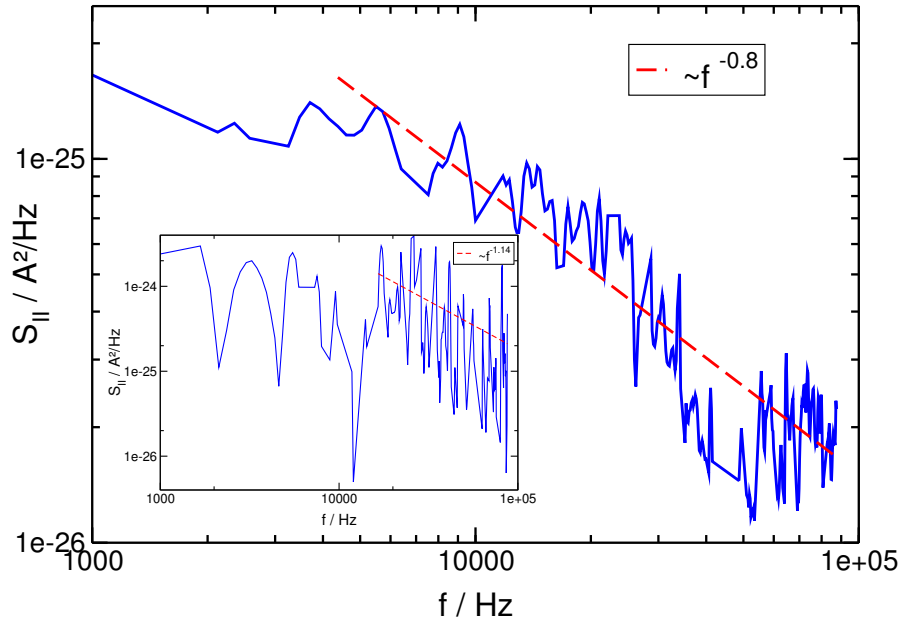


Abbildung 4.31: Rauschamplitude $S_{II}(\omega)$ eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes (symmetrisches Moleküls 2) bei $T \approx 30$ K und $I = 5$ nA nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$), in doppelt-logarithmischer Auftragung über der Frequenz. Bei hohen Frequenzen folgt die Rauschamplitude einem Potenzgesetz: $S_{II} \sim f^{-0,8}$ (Regression, gestrichelte, rote Linie). Inset: gleicher Kontakt bei $T \approx 150$ K und $I = 5$ nA, für hohe Frequenzen: $S_{II} \sim f^{-1,14}$.

In Abbildung 4.32 ist die Rauschamplitude bei einer Frequenz von $f=5$ kHz für die einzelnen Messpunkte einer Strom-Spannung-Kennlinie $[-1,5$ V, $1,5$ V] über dem gemessenen Strom aufgetragen. Die Kennlinie und Rauschamplitude des Metall-Molekül-Metall-Kontaktes, der mittels des beidseitig fluorierten symmetrischen Molekül 2 hergestellt wurde, wurden bei $T=30$ K gemessen. In diesem Diagramm ist zusätzlich der Poissonwert für das Schrotrauschen als Gerade eingezeichnet (grüne, gestrichelte Linie), die in diesem Maßstab als horizontale Linie erscheint. Die in Bild 4.32 gezeigten Daten zeigen näherungsweise eine quadratische Abhängigkeit vom Strom (durchgezogene Kurve: quadratische Regression der Daten), was darauf hinweist, dass es sich bei den hier auftretenden Fluktuationen um Widerstandsrauschen handelt, die das von uns gesuchte Schrotrauschen überdecken. Die Möglichkeit, den Strom soweit zu reduzieren, dass das Schrotrauschen aufgrund seiner linearen Stromabhängigkeit das quadratisch vom Strom abhängende Widerstandsrauschen überwiegt, ist für unsere molekularen Systeme nicht

gegeben, da an den Stromstufen, bei denen sich erst die interessanten Effekte im Schrotrauschen zeigen könnten, bereits soviel Strom fließt, dass das Widerstandsrauschen überwiegt.

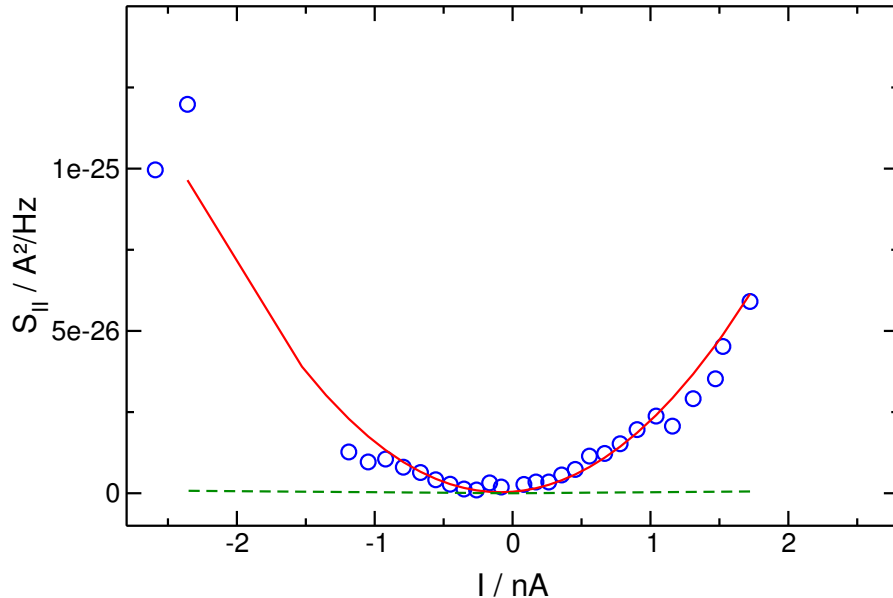


Abbildung 4.32: Amplitude des Stromrauschen S_{II} eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes (symmetrisches Moleküls 2) für $f = 5\text{kHz}$ bei $T \approx 30\text{ K}$ aufgetragen über dem gemessenen Strom. Die durchgezogene Kurve ist die quadratische Regression der Daten. Die gestrichelte Linie zeigt die maximale Rauschamplitude für Schrotrauschen $S_{Poisson} = 2e \langle I \rangle$.

Die Frequenzabhängigkeit der Rauschamplitude in Abbildung 4.30 und 4.31 in Form eines Potenzgesetzes, die quadratische Stromabhängigkeit und die Abnahme der Rauschamplitude bei tiefen Temperaturen lassen den Schluss zu, dass es sich bei dem beobachteten Rauschphänomen um sogenanntes $1/f$ - oder Niederfrequenz-Rauschen handelt, für das ein Abklingen zu hohen Frequenzen $\sim f^\xi$ typisch ist. Der Exponent ξ ist dabei sehr oft -1 , kann jedoch, wie in Abschnitt 2.2 erläutert, je nach Lage der Zeitkonstanten τ der entsprechenden Fluktuatoren Werte zwischen 0 und -2 annehmen. Für Metall-Molekül-Metall-Kontakte wie sie hier betrachtet werden, ist es denkbar, dass thermisch aktivierte Zwei-Zustands-Fluktuatoren in der Nähe des Kontakts, wie beispielsweise bistabile Atome in den Elektroden, die Ursache des Rauschens sind. Diese können elektrostatisch die Wellenfunktion des Kontakts beeinflussen und somit an den Leitwert koppeln. Aufgrund des sehr kleinen empfindlichen Probenvolumens (unmittelbare Kontaktregion) ist es weiterhin denkbar, dass nur eine kleine Anzahl von Fluktuatoren Widerstandsänderungen am Kontakt hervorrufen können. Das von uns beobachtete Rauschspektrum ist die Überlagerung der Spektren der einzelnen Fluktuatoren, die alle ein Rauschspektrum in Form einer Lorentzkurve: $S_F(\omega) = \frac{1/(\pi\tau)}{\omega^2 + (1/\tau)^2}$ (ergibt für große Frequenzen Potenzgesetz $\sim \omega^{-2}$) besitzen (ein ähnlicher Sachverhalt ist auch in Abbildung 2.8 dargestellt). Auf diese Weise lässt sich plausibel machen, dass so unterschiedliche

Exponenten in unseren Daten auftreten. Allerdings erklärt dies nicht den betragsmäßig sehr großen Exponenten von $\xi = -2,8$ in Abbildung 4.30.

Möglicherweise sind die hier diskutierten Fluktuationen auch die Ursache für die starke Verbreiterung der Peaks bzw. Stromstufen, die viel größer ist, als die Verbreiterung die mit der Stufenhöhe in Einklang zu bringen ist (siehe Abschnitt 4.2). Das Rauschen ist somit eine wichtige Sonde für die Dynamik in der unmittelbaren Umgebung des Molekülkontakts.

Um Rauschmessungen bei deutlich höheren Frequenzen, bei denen dieses $1/f$ -artige Widerstandsrauschen abgeklungen ist und man das Schrotrauschen analysieren kann, durchführen zu können, wurde ein spezieller Tieftemperaturverstärker konstruiert, der direkt am Probenhalter montiert ist und dort die notwendige Impedanzwandlung durchführt (siehe auch [98]). Zur Zeit werden damit die ersten Experimente durchgeführt.

4.4 Zur Systematik

Wie zu Anfang dieses Kapitels erläutert, basieren unsere Untersuchungen auf folgenden Annahmen, die hier kritisch hinterfragt werden sollen:

- Wir kontaktieren mit dieser Methode Moleküle.
- Wir messen Stromtransport durch einzelne oder sehr wenige Moleküle.
- Es handelt sich dabei um ein rein elektronisches Phänomen auf der Basis einer festen räumlichen Struktur.

Darauf, dass wir mit dieser Methode Moleküle kontaktieren, weisen die Vergleiche mit Blindmessungen hin. Das Auftreten stabiler IV's über mehrere Spannungssweeps bei solch hohen Spannungen konnte nur bei mit Molekülen beschichteten Proben beobachtet werden. Unbeschichtete Proben mit vergleichbaren Leitwerten (Tunnelkontakte) neigen beispielsweise dazu, bei Anlegen solch hoher Spannungen innerhalb kurzer Zeit durch Elektromigration „zusammenwachsen“ und ihren Leitwert stark – bis hin zu einem metallischen Kontakt – zu erhöhen. Weiterhin zeigen unbeschichtete Proben weder die ausgeprägten stufenartigen Strukturen in den IV's, wie sie z.T. bei Messungen mit Molekülen auftreten, noch ist dabei ein Einrastverhalten zu beobachten.

Weiterhin ist das Einrastverhalten eines der Indizien, die dafür sprechen, dass wir Stromtransport durch einzelne oder sehr wenige Moleküle messen. Es weist darauf hin, dass es sich bei dem jeweiligen Kontakt um eine diskrete und stabile Konfiguration handelt. Auch die auftretenden leichten Asymmetrien in den IV's der symmetrischen Moleküle sprechen dafür, dass es sich nur um wenige Moleküle zwischen den Elektroden handelt. Würde man bei der Messung über ein ganzes Ensemble von Molekülen mitteln, sollten diese Asymmetrien nicht auftreten. Die Fluktuationen von Probe zu Probe weisen ebenfalls in diese Richtung, da sich bei der Messung eines ganzen Ensembles immer wieder die gleiche Strom-Spannungs-Charakteristik ergeben sollte. Die Beobachtung, dass man mittels einfacher Transformationen einzelne Merkmale aus IV's von unterschiedlichen Proben aufeinander

abbilden kann und daran unterschiedliche Kontaktrealisierungen (Abb. 4.13) bzw. Einflüsse der Umgebung (Abb. 4.19) identifizieren kann, stützt dieses Gesamtbild.

An dieser Stelle sei noch einmal die systematische Herangehensweise unserer Untersuchungen verdeutlicht:

1. Wir betrachten bei der Diskussion der gesammelten Daten zuerst als einfachsten Fall rein elektronische Effekte bei gleicher Konfiguration.
2. Bei symmetrischen Molekülen auftretende Asymmetrien interpretieren wir als Folge unterschiedlicher Kontaktparameter an den zwei Kontakten.
3. Reproduzierbare Asymmetrien bei asymmetrischen Molekülen (Diodenmolekül 3) diskutieren wir anhand von Polarisierungseffekten.
4. Wir betrachten weiterhin zusätzliche Einflüsse wie die von Hintergrundladungen oder Rauschen.
5. Als weitere „Komplikationsstufe“ kommen Änderungen von strukturellen Parametern wie beispielsweise eine strominduzierte Verkipfung des Moleküls in Frage. Da unsere Betrachtung basierend auf rein elektronischen Effekten die beobachteten Phänomene qualitativ gut wiedergibt, gehen wir davon aus, dass strukturelle Freiheitsgrade von untergeordneter Bedeutung sind. Wir können nicht ausschließen, dass bei weiteren Experimenten solche Freiheitsgrade wichtig werden. Sie wären für mögliche Anwendungen interessant z.B. im Hinblick auf molekulare Schalter [99].

Die Gesamtheit der Daten legt nahe, dass unsere Annahmen weitgehend gerechtfertigt sind und dass wir unser Bild von Metall-Molekül-Metall-Kontakten aus früheren Experimenten mit diesen Untersuchungen weiter verdichten können.

Ein Punkt, den wir noch nicht verstanden haben, ist der Sachverhalt, dass der Transport zwar mutmaßlich durch die Barriere in der Mitte der Moleküle limitiert wird ($I_{max} \approx 5-10$ nA bei 1,5 V für alle drei Moleküle, bei durchkonjugierten Molekülen jedoch etwa 100-200 nA bei 1,5 V [30]), die Einflüsse der Kontakte und der Umgebung aber dennoch so wichtig sind. Ein möglicher Erklärungsansatz liegt in der Größe der Moleküle. Aufgrund der relativ großen Ausdehnung der π -Systeme sind sie leichter elektrostatisch beeinflussbar als beispielsweise beim Biphenyl (vgl. [100]). Ein Diodenmolekül, das aus nur zwei Benzolringen aufgebaut ist (von denen einer mit Fluoratomen versehen ist), könnte daher zu deutlich reproduzierbareren Strom-Spannungs-Charakteristiken führen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Transportstrommessungen an einzelnen, organischen Molekülen mittels mechanisch kontrollierter Bruchkontakte durchgeführt. Es handelt sich bei den verwendeten Molekülen um stabförmige, thiofunktionalisierte und abschnittweise π -konjugierte Moleküle. Durch die Verwendung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte erhält man Elektrodenpaare, deren Abstände mit einer Genauigkeit im sub-Ångström Bereich einstellbar sind, wie es zur Kontaktierung der Moleküle erforderlich ist. Es konnte mit dieser Methode eine Serie von drei organischen Molekülen bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis zu etwa 30 K untersucht werden. Das Hauptaugenmerk wurde bei diesen Untersuchungen auf die Entstehung von Asymmetrien in Strom-Spannungs-Charakteristiken von Metall-Molekül-Metall-Kontakten gelegt. Es wurden unterschiedliche Mechanismen diskutiert, wie solche Asymmetrien entstehen und das Auftreten dieser Mechanismen in den experimentellen Daten identifiziert.

Es ist uns bei diesen Experimenten gelungen, gezielt eine Diode mit einem einzelnen Molekül herzustellen. Hierzu wurde am INT ein Molekül synthetisiert, dessen Aufbau im wesentlichen dem Modellsystem entspricht, welches Aviram und Ratner als molekulare Diode vorgeschlagen haben [13]. Zusätzlich wurden zwei symmetrische Vergleichsmoleküle hergestellt. Durch Vergleiche der Strom-Spannungs-Charakteristiken des Diodenmoleküls mit Kennlinien der beiden Vergleichsmoleküle, konnte gezeigt werden, dass die Asymmetrie der Kennlinie ihre Ursache tatsächlich in der Struktur des Diodenmoleküls hat und nicht etwa in einer asymmetrischen Kontaktierung des Moleküls.

Es konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass sich die unmittelbare Umgebung des Metall-Molekül-Metall-Kontakts in den Eigenschaften des Kontaktes widerspiegelt. So führen wir die auftretenden Probe zu Probe-Fluktuationen, unbeabsichtigte Asymmetrien und das gemessene, $1/f$ -artige Widerstandsrauschen auf die Umgebung des Kontakts zurück.

Durch Vergleich der experimentellen Daten mit Modellrechnungen konnten deutliche Hinweise darauf gefunden werden, dass nicht der Aviram-Ratner-Mechanismus, so wie es beim Design des Moleküls beabsichtigt war, für die asymmetrischen I-V-Kennlinien verantwortlich ist, sondern, dass eine asymmetrische Polarisierbarkeit des Moleküls die Ursache der Asymmetrien ist.

Die Ergebnisse dieser Experimente können dazu beitragen, das Verständnis der Transporteigenschaften von Metall-Molekül-Metall-Kontakten weiter zu vertiefen und dem Ziel, die elektrischen Eigenschaften solcher Kontakte zuverlässig vorherzusagen und entsprechende Moleküle gezielt zu synthetisieren, ein kleines Stück näher zu kommen.

Anhang A

Räumliche Struktur der Moleküle im Molekülkristall

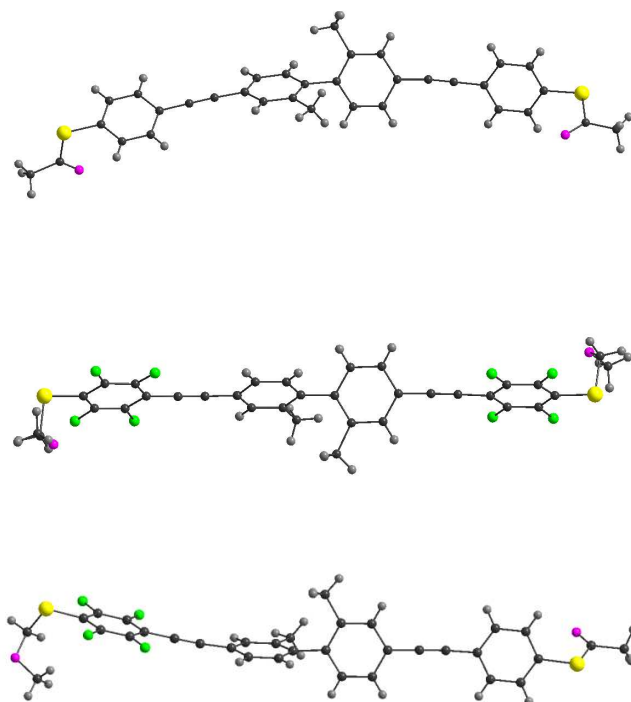
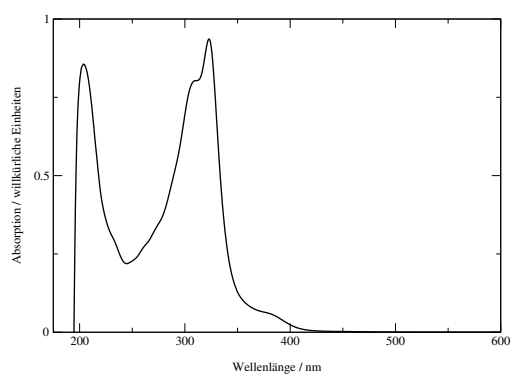


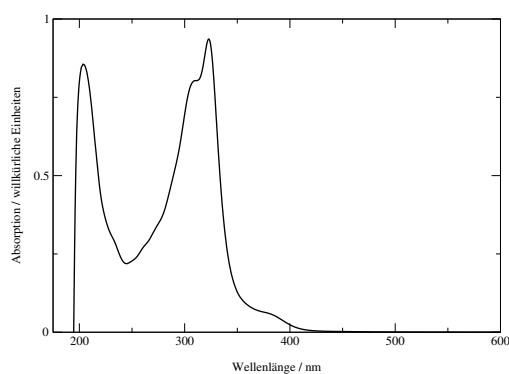
Abbildung A.1: Räumliche Struktur der verwendeten Moleküle. Oben: unfluoriertes symmetrisches Molekül 1, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2(1)/c$, 4 Moleküle pro Elementarzelle. Mitte: beidseitig fluoriertes symmetrisches Molekül 2, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2(1)/n$, 4 Moleküle pro Elementarzelle. Unten: Diodenmolekül 3, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: $P-1$, 2 Moleküle pro Elementarzelle. Die hier beobachteten gekrümmten Molekülachsen und die leichten Verkippungen der Benzolringe innerhalb der Untereinheiten sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Packungseffekte zurückzuführen. Die Kristallstrukturanalysen wurden durchgeführt von C. v. Hähnisch (INT).

Anhang B

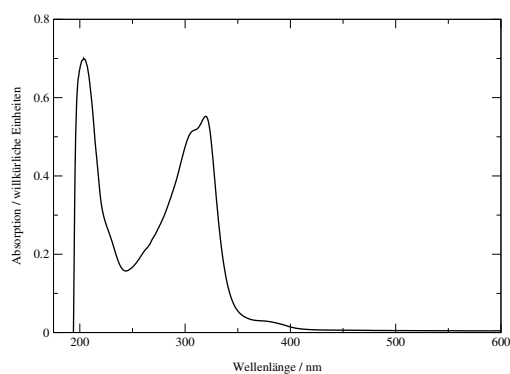
UV-Spektren der Moleküle



(a) unfluoriertes symmetrisches Molekül 1



(b) fluoriertes symmetrisches Molekül 2



(c) Diodenmolekül 3

Abbildung B.1: UV-Spektren der Moleküle. Der erste große Peak entspricht dem HOMO-LUMO-Gap, das sich für alle drei Moleküle zu etwa 3,8 eV ergibt. Die Absorptionsmessungen wurden von M. Elbing (INT) durchgeführt.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Mesoskopisches System mit Ankopplung an externe Zuleitungen . . . | 3 |
| 2.2 | Vereinfachtes Transportschema im Falle von sequenziellem Transport. Zuleitungen und Molekül werden individuell betrachtet. Im Energieschema des Moleküls müssen jedoch die auftretenden Wechselwirkung (elektrostatische und Austauschwechselwirkung) mitberücksichtigt werden, es ergibt sich das sog. Additionsspektrum. . . . | 4 |
| 2.3 | Vereinfachtes Transportschema für kohärenten Transport. Molekülorbitale sind zu Energiebändern verbreitert. | 5 |
| 2.4 | Vereinfachtes Transportmodell mit symmetrischer Ankopplung des Moleküls an die Elektroden. Das Molekül wird durch die energetische Lage seiner Orbitale (HOMO: Highest Occupied Molekular Orbital, LUMO: Lowest Unoccupied Molekular Orbital) beschrieben. Links: ohne angelegte Spannung. Mitte: angelegte Spannung, sodass Elektronen nach rechts fließen können. Rechts: Spannung umgepolt, Elektronen fließen nach links. | 7 |
| 2.5 | Vereinfachtes Transportmodell mit stark asymmetrischer Ankopplung des Moleküls an die Elektroden ($\Gamma_l \gg \Gamma_r$). | 8 |
| 2.6 | Spannungsteilermodell zur Beschreibung asymmetrischer Ankopplung. Die Kopplungsstärke Γ ist durch einen gewöhnlichen, konstanten Widerstand ersetzt. | 8 |
| 2.7 | Aviram-Ratner-Mechanismus. a) Dioden-Molekül bestehend aus Akzeptor, Donator und interner Barriere zwischen Metallelektroden. b) „Durchgangsrichtung“, Strom kann nach Überschreiten einer Schwellenspannung aufgrund eines internen inelastischen Tunnelprozesses fließen. c) „Sperrrichtung“, Schwellenspannung deutlich größer, Einsetzen des Stromes erst nachdem Donator-HOMO in Resonanz mit Akzeptor-LUMO und somit Transport über die innere Barriere möglich ist. | 11 |
| 2.8 | Entstehung eines $1/f$ -Rauschens durch Überlagerung von Generation-Rekombinations-Spektren verschiedener Grenzfrequenzen. Aus [42]. | 15 |
| 3.1 | Schematische Darstellung der Messung der Strom-Spannung-Charakteristik eines Moleküls | 18 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.2 | Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens i) zweischichtige Lackmaske nach Belichtung und Entwicklungsschritt ii) nach Beschichtung mit Gold iii) Goldfilm nach Lift-Off iv) Goldstruktur mit Unterschnitt in Polyimid nach Ätzschritt | 20 |
| 3.3 | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes. Lithografisch hergestellte, freitragende Brücke mit Einschnürung (ca. 50 nm x 50 nm). Die Aufnahme ist in Falschfarben dargestellt: Gelb eingefärbt: Metallstruktur (Gold), Blau: Polyimid. | 21 |
| 3.4 | Schematische Darstellung der 3-Punkt-Biegevorrichtung | 22 |
| 3.5 | Fotografie des Probenhalters mit 3-Punkt-Biegevorrichtung, Kühkopf und Probe. | 23 |
| 3.6 | Schematische Darstellung | 24 |
| 3.7 | Normierter Leitwert aufgetragen über der Motorposition in logarithmischer Darstellung zur Ermittlung des Übersetzungsverhältnis zwischen Motorposition und Elektrodenabstand. | 26 |
| 3.8 | Konditionierte Elektroden | 30 |
| 3.9 | Leitwertplateaus a) und b). Hysterese zwischen Öffnen und Schließen des Kontakts c). In b) ist eine vergrößerte Darstellung des rechten Asts in c) gezeigt. | 31 |
| 3.10 | Schematische Darstellung der mit Molekülen beschichteten Elektroden. Das Molekül ist unter Abspaltung einer der beiden Acetyl-schutzgruppen eine kovalente Bindung mit dem Gold eingegangen, besitzt jedoch noch die zweite Schutzgruppe. | 33 |
| 3.11 | Schematische Darstellung der mit Molekülen beschichteten Elektroden nach Herstellung eines Metall-Molekül-Metall-Kontakt und nachfolgendem Öffnen desselben. Einige Moleküle besitzen anstatt ihrer Acetyl-schutzgruppe ein oder mehrere Goldatome, die kovalent angebunden sind. | 35 |
| 4.1 | Schematische Darstellung der verwendeten Moleküle. | 39 |
| 4.2 | Einrastverhalten | 41 |
| 4.3 | Schematische Darstellung des unfluorierten symmetrischen Moleküls 1 | 42 |
| 4.4 | Transportstrommessungen am unfluorierten symmetrischen Molekül 1, aufgenommen bei Raumtemperatur. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differenzieller Leitwert (numerische Ableitung des Stroms nach der Spannung). Dargestellt sind 30 in direkter Folge aufgenommene, gemittelte Kurven (5-Punkt gleitender Mittelwert). | 43 |
| 4.5 | Transportstrommessungen am unfluorierten symmetrischen Molekül 1, aufgenommen bei ca. 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differenzieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). | 44 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.6 | Transportstrommessungen am unfluorierten symmetrischen Molekül 1, aufgenommen bei $T \approx 30$ K (zwei unterschiedliche Proben). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). | 46 |
| 4.7 | Vereinfachtes Transportschema ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen. Links: ohne angelegte Spannung, elektro-chemische Potentiale der Elektroden sind auf gleicher Höhe. Rechts: angelegte Spannung U , dadurch Verschiebung von μ_r gegenüber μ_l , Stromfluss setzt ein, wenn sich ein Molekülorbital zwischen μ_r und μ_l befindet. | 47 |
| 4.8 | Schematische Darstellung des fluorierten symmetrischen Moleküls 2. | 48 |
| 4.9 | Transportstrommessungen am fluorierten symmetrischen Molekül 2, aufgenommen bei Raumtemperatur. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien (5-Punkt gleitender Mittelwert). Blau: differentieller Leitwert. | 48 |
| 4.10 | Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K. Orange: Mittelung über alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Differentiation der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). Im Inset ist eine der Kennlinien (schwarz) sowie die Punktspiegelung derselben (rot) am Ursprung aufgetragen. | 49 |
| 4.11 | Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K. Orange: Mittelung über alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Differentiation der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). | 49 |
| 4.12 | Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K. Orange: Mittelung über alle Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). | 50 |
| 4.13 | Vergleich der Daten des beidseitig fluorierten symmetrischen Moleküls 2. Gestrichelte Linien: Strom-Spannungs-Kennlinien. Durchgezogene Linien: differentieller Leitwert. Rot: Daten aus Abbildung 4.10. Grün: Daten aus Abbildung 4.12. Blau: Daten aus Abbildung 4.11, deren Spannungsskala gemäß Gl. 4.4 bzw. Gl. 4.5 geändert wurde. | 53 |
| 4.14 | Änderung der Schwellenspannung für das Einsetzen des Stroms von Kurve zu Kurve (Ausschnitt aus Strom-Spannungs-Kennlinien des fluorierten symmetrischen Moleküls 2 aufgenommen bei $T \approx 30$ K). | 53 |
| 4.15 | Schematische Darstellung des Diodenmoleküls 3 | 54 |
| 4.16 | Transportstrommessungen am Diodenmolekül bei Raumtemperatur. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien (5-Punkt gleitender Mittelwert). Blau: differentieller Leitwert. | 55 |
| 4.17 | Transportstrommessungen am Diodenmolekül 3, aufgenommen bei ca. 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert (numerische Ableitung der orangefarbenen Kurve nach der Spannung). | 55 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.18 | Transportstrommessungen am Diodenmolekül 3, aufgenommen bei etwa 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Orange: Mittelung der Kennlinien. Blau: differentieller Leitwert. | 56 |
| 4.19 | Vergleich unterschiedlicher Strom-Spannungs-Charakteristiken des Diodenmoleküls 3. Indigo: Kennlinie (gestrichelt) und deren numerische Ableitung (durchgezogen) aus Abbildung 4.18. Grün: Kennlinie (gestrichelt) und Ableitung (durchgezogen) aus Abbildung 4.17, die gespiegelt wurden und deren linker Ast um -350 mV verschoben wurde und der rechte Ast um +350 mV. | 56 |
| 4.20 | Verhältnis der Absolutstromstärken für positive und negative Stromrichtung in jeweiliger Kennlinie für Tieftemperatur-Messungen an Diodenmolekül 3. | 59 |
| 4.21 | Verhältnis der Absolutstromstärken für positive und negative Stromrichtung in jeweiliger Kennlinie für Tieftemperatur-Messungen an unfluoriertem symmetrischem Molekül 1. | 59 |
| 4.22 | Verhältnis der Absolutstromstärken für positive und negative Stromrichtung in jeweiliger Kennlinie für Tieftemperatur-Messungen an fluoriertem symmetrischem Molekül 2. | 60 |
| 4.23 | Transmissionsfunktion $T(E, U=0)$ für Diodenmolekül 3, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. Inset: Daraus berechnete Strom-Spannungs-Charakteristik und differentieller Leitwert. | 64 |
| 4.24 | Differenz der Elektronendichteverteilung (rot: höhere Dichte, blau: geringere Dichte) bei angelegter Spannung ($\pm 1V$) für unterschiedliche Feldrichtungen. M. Köntopp und F. Weigend (INT). Nach genauerer Analyse (Abb. 4.25) ergibt sich, dass a) der Sperrrichtung und b) der Durchlassrichtung entspricht. | 65 |
| 4.25 | a) Transmission für Diodenmolekül 3, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. M. Köntopp und F. Evers (INT). b) Daraus berechneter differentieller Leitwert. Der Peak bei $U = 0$ ist ein Artefakt der notwendigen Anpassung der Beiträge der drei Transmissionsfunktionen und kommt von dem hohen Beitrag der Transmissionsfunktion für $U = 0$ in a) (es könnte auch ein ausgedehnteres Plateau sein). | 66 |
| 4.26 | Differentieller Leitwert für unfluoriertes symmetrisches Molekül 1, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. M. Köntopp und F. Evers (INT). | 67 |
| 4.27 | Differentieller Leitwert für fluoriertes symmetrisches Molekül 2, berechnet mittels DFT und Nichtgleichgewichts-Greens-Funktion-Formalismen. M. Köntopp und F. Evers (INT). | 68 |
| 4.28 | Strom in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter angelegter Spannung $U = 1,5 V$, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die auftretenden Fluktuationen sind von der gleichen Größenordnung wie der Mittelwert des Stromes. | 70 |

- 4.29 Schematischer Messaufbau mit Erweiterungen für Rauschmessungen: Serienwiderstand, Spektrumanalysator und Filter. 70
- 4.30 Rauschamplitude $S_{II}(\omega)$ eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes bei $T=30$ K und $I=5$ nA (symmetrisches Molekül 1) nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$) in doppelt-logarithmischer Auftragung über der Frequenz. Bei hohen Frequenzen folgt die Rauschamplitude einem Potenzgesetz: $S_{II} \sim f^{-2,8}$ (Regression, gestrichelte, rote Linie). Inset: unkorrigierte Rohdaten (rot) und Untergrund (schwarz). . . . 71
- 4.31 Rauschamplitude $S_{II}(\omega)$ eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes (symmetrisches Molekül 2) bei $T \approx 30$ K und $I = 5$ nA nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$), in doppelt-logarithmischer Auftragung über der Frequenz. Bei hohen Frequenzen folgt die Rauschamplitude einem Potenzgesetz: $S_{II} \sim f^{-0,8}$ (Regression, gestrichelte, rote Linie). Inset: gleicher Kontakt bei $T \approx 150$ K und $I = 5$ nA, für hohe Frequenzen: $S_{II} \sim f^{-1,14}$ 72
- 4.32 Amplitude des Stromrauschen S_{II} eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes (symmetrisches Molekül 2) für $f = 5$ kHz bei $T \approx 30$ K aufgetragen über dem gemessenen Strom. Die durchgezogene Kurve ist die quadratische Regression der Daten. Die gestrichelte Linie zeigt die maximale Rauschamplitude für Schrotrauschen $S_{Poisson} = 2e \langle I \rangle$. 73
- A.1 Räumliche Struktur der verwendeten Moleküle. Oben: unfluoriertes symmetrisches Molekül 1, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2 (1)/c, 4 Moleküle pro Elementarzelle. Mitte: beidseitig fluoriertes symmetrisches Molekül 2, Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: P2 (1)/n, 4 Moleküle pro Elementarzelle. Unten: Diodenmolekül 3, Kristallsystem: triklin, Raumgruppe: P-1, 2 Moleküle pro Elementarzelle. Die hier beobachteten gekrümmten Molekülachsen und die leichten Verkippen der Benzolringe innerhalb der Untereinheiten sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Packungseffekte zurückzuführen. Die Kristallstrukturanalysen wurden durchgeführt von C. v. Hähnisch (INT). 78
- B.1 UV-Spektren der Moleküle. Der erste große Peak entspricht dem HOMO-LUMO-Gap, das sich für alle drei Moleküle zu etwa 3,8 eV ergibt. Die Absorptionmessungen wurden von M. Elbing (INT) durchgeführt. 79

Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel: C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **408**, 541-548 (2000).
- [2] Übersichtsartikel: M. A. Ratner, Introducing molecular electronics, *Materials Today*, 20 (Februar 2002).
- [3] C. Joachim, J. F. Vinuesa, *Europhys. Lett.* **33**, 635 (1996).
- [4] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **271**, 1705 (1996).
- [5] M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **56**, 4722 (1997).
- [6] Übersichtsartikel: M. A. Reed, J. M. Tour, *Scientific American* **282**, 86-93 (2000).
- [7] Molecular Electronics, edited by A. Aviram, M. A. Ratner, *Ann. N. Y. Acad. of Sci.*, 852 (2002).
- [8] Molecular Electronics II, edited by A. Aviram, M. A. Ratner, V. Mujica, *Ann. N. Y. Acad. of Sci.*, 960 (2002).
- [9] J. M. Tour, Molecular electronics, *New Jersey : World Scientific* (2003).
- [10] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **33**, 791-804 (2000).
- [11] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **417**, 722 (2002).
- [12] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **417**, 725 (2002).
- [13] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [14] A. S. Martin, J. R. Sambles, G. J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 218 (1993).
- [15] C. M. Fisher, M. Burghard, S. Roth, K. v. Klitzing, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3331 (1995).
- [16] R. M. Metzger et al., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455 (1997).

- [17] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **285**, 391 (1999).
- [18] M. A. Reed, J. Chen, A. M. Rawlett, D. W. Price, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3735 (2001).
- [19] Y. Luo, C. Collier, J. O. Jeppesen, K. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* **3**, 519 (2002).
- [20] A. Aviram, C. Joachim, M. Pomeranz, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 490 (1988).
- [21] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schittler, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2102 (1995).
- [22] C. Decker, S. J. Tans, B. Oberndorff, R. Meyer, L. C. Venema, *Synthetic Metals* **84**, 853 (1997).
- [23] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2530 (1997).
- [24] C. Kergueris, J. P. Bourgoin, S. Palacin, *Nanotechnology* **10**, 8 (1999).
- [25] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
- [26] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1 (1996).
- [27] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgoin, J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [28] C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **59**, 505 (1999).
- [29] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804 (2002).
- [30] J. Reichert, *Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen organischen Molekülen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2003).
- [31] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, (1995).
- [32] H. Grabert, M. H. Devoret, *Single Charge Tunneling*, New York: Plenum Press NATO ASI Ser. **294**, (1992).
- [33] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, New York: Oxford University Press, (1997).

- [34] Mesoscopic Electron Transport, edited by L. P. Kouwenhoven, G. Schön and L. L. Sohn, NATO ASI Series E, *Dordrecht: Kluwer Academic Publishing* (1997).
- [35] B. L. Altshuler, *JETP Lett.* **41**, 648, (1985).
- [36] A. D. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2692 (1985).
- [37] T. Dittrich, P. Hänggi, G.-L. Ingold, B. Kramer, G. Schön, W. Zwerger, Quantum Transport and Dissipation, *Wiley-VCH*, 149 (2001).
- [38] K. Hansen, S. K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- [39] K.-H. Meiwes-Broer (Ed.), Metal Clusters at Surfaces, *Berlin: Springer-Verlag*, (2000).
- [40] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- [41] M. Büttiger, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 317 (1988).
- [42] R. Müller, Rauschen, *Berlin: Springer-Verlag*, (1990).
- [43] A. Blum, Elektronisches Rauschen, *Stuttgart: Teubner* (1996).
- [44] S. Oberholzer, *Fluctuation Phenomena in Low Dimensional Conductors*, Dissertation, Universität Basel (2001).
- [45] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, Statistical Physics, Part 1, *Moskau: Nauka* (1976).
- [46] M. B. Johnson, *Phys. Rev.* **29**, 367 (1927).
- [47] H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).
- [48] W. Schottky, *Ann. Phys. (Leipzig)* **57**, 541 (1918).
- [49] Übersichtsartikel: Ya. M. Blanter, M. Büttiger, *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).
- [50] I. N. Bronstein, A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, *Frankfurt: Verlag Harri Deutsch* (1993).
- [51] J. Zhu, A. V. Balatsky, cond-mat/0210003, (2002).
- [52] S. Hershfield, *Phys. Rev. B* **46**, 7061 (1992).
- [53] S. Oberholzer, C. Schönenberger, cond-mat/0105403, (2002).
- [54] S. Dallakyan, S. Mazumdar, cond-mat/0209143, (2002).
- [55] P.-E. Roche, M. Kociak, S. Gueron, A. Kasumov, B. Reulet, H. Bouchiat, cond-mat/0202074, (2002).

- [56] M. P. V. Stenberg, T. T. Heikkilä, *Phys. Rev. B* **66**, 144504 (2002).
- [57] H. E. van den Brom, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1526 (1998).
- [58] A. L. McWorther, Semiconductor surface physics, edited by R. H. Kingston, *Philadelphia: University Press*, (1957).
- [59] F. N. Hooge, *Physica B* **162**, 344 (1990).
- [60] J. L. Black, Low-energy excitations in metallic glasses, *Berlin: Springer-Verlag*, 167 (1981).
- [61] Sh. Kogan, Electronic Noise and Fluctuations in Solids, *Cambridge University Press*, 167ff (1996).
- [62] E. Scheer, *Phys. Bl.* **55**, 43 (1999).
- [63] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1160 (1995).
- [64] Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik, *Berlin: Springer 16. Auflage*, 122 (1989).
- [65] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
- [66] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [67] H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik *Berlin: Springer 4. Auflage*, 123 (1995).
- [68] R. Courths, H. Wern, U. Hau, B. Cord, V. Bachelier, S. Hufner, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 1559 (1984).
- [69] J. F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W. S. Yang, T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1861 (1997).
- [70] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 289 (1985).
- [71] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [72] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
- [73] J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9529 (1995).
- [74] D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindesey, *J. Org. Chem.* **64**, 8635 (1999).
- [75] S. Hong, R. Reifenberger, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, C. B. Kubiak, *Superlattices and Microstructures* **28**, 289 (2000).

- [76] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186402 (2002).
- [77] M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. (Int. Edt.)* **36**, 2370 (1997).
- [78] M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11234 (1999).
- [79] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **960**, 16 (2002).
- [80] M. Mayor, C. von Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chemie (Intl. Edt.)* **41**, 1183 (2002).
- [81] J. Reichert, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4137 (2003).
- [82] H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen, *Chem. Phys.* **281**, 113 (2002).
- [83] S. N. Yaliraki, A. E. Roitberg, C. Gonzalez, V. Mujica, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **111**, 6997 (1999).
- [84] A. W. Ghosh, F. Zahlid, P. S. Damle, S. Datta, cond-mat/0202519, (2002).
- [85] C. Schönenberger, J. Jorritsma, J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* **99**, 3259 (1995).
- [86] S. Imabayashi, D. Hobara, T. Takiuchi, *Langmuir* **17**, 2560 (2001)
- [87] A. Dhirani, P.-H. Lin, P. Guyot-Sionnest, R. W. Zehner, L. R. Sita, *J. Chem. Phys.* **106**, 5249 (1997).
- [88] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Soc.* **115**, 9389 (1993).
- [89] S. H. M. Persson, L. Olofsson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2546 (1999).
- [90] D. Davidovic, M. Tinkham, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3959 (1998).
- [91] M. H. Hettler, H. Schöllner, W. Wenzel, *Europhys. Lett.* **57**, 571 (2002).
- [92] G. Varsányi, Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives, *London : Hilger*, (1974).
- [93] H. Haken, H. C. Wolf, Molekülphysik und Quantenchemie : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen, *Berlin: Springer-Verlag*, 4. Auflage, (2003).
- [94] F. Evers, F. Weigend, M. Köntopp, *Physica E* **18**, 255 (2003).
- [95] M. Köntopp, F. Evers, *Phys. Rev. B* **69**, 235411 (2004).

- [96] J. Heurich, J. C. Cuevas, W. Wenzel, G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256803 (2002).
- [97] A. Thielmann, M. H. Hettler, J. König, G. Schön, *Phys. Rev. B* **68**, 115105 (2003).
- [98] H. Birk, K. Oostveen, C. Schönenberger, *Rev. Sci. Instrum.* **67** (8), 2977 (1996).
- [99] C. P. Collier, Gunter Mattersteig, E. W. Wong, Yi Lou, K. Beverly, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science*, **289**, 1172 (2000).
- [100] M. Di Leo, *Stromfluss durch organische Moleküle*, Diplomarbeit, Fachhochschule München (2002).